

**$^{15}\text{N}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen zu  
Reaktionsmechanismen der photochemischen und  
thermischen Nitrierung von Phenolen und Anisolen**

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)  
des Fachbereichs Chemie der Universität Dortmund

eingereicht von  
**Dipl.-Chem. Klaus Schürmann**  
aus Dortmund

Dortmund, im Juni 1999



Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Juli 1996 bis Mai 1999 im Fachbereich Chemie der Universität Dortmund unter der Leitung von Prof. Dr. M. Lehnig angefertigt.

Herrn Prof. Dr. M. Lehnig danke ich für die interessante Themenstellung sowie für seine Unterstützung und immerwährende Hilfsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. T. N. Mitchell danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich für die Unterstützung dieser Arbeit in Form von finanziellen Mitteln zu großem Dank verpflichtet.

1. Gutachter: Prof. Dr. M. Lehnig

2. Gutachter: Prof. Dr. T. N. Mitchell

Tag der Einreichung: 24. Mai 1999

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Juni 1999

## VERWENDETE ABKÜRZUNGEN

ca.	: circa
u. a.	: unter anderem
s. u.	: siehe unten
vgl.	: vergleiche
Fa.	: Firma
arom.	: aromatisch
s	: Sekunden
h	: Stunden
$\Delta$	: thermische Reaktion
hv	: photochemische Reaktion
NMR	: Kernmagnetische Resonanzspektroskopie
ppm	: Teile pro $10^6$
$\delta$	: chemische Verschiebung in ppm
S/N	: Signal-Rausch-Verhältnis
$T_1$	: longitudinale Relaxationszeit
$T_2$	: transversale Relaxationszeit
CIDNP	: Chemisch Induzierte Dynamische Kernpolarisation
A	: Absorption
E	: Emission
DEPT	: Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer
INEPT	: Insensitive Nuclei Enhancement by Polarisation Transfer
HMQC	: Heteronuclear Multi Quantum Coherence
HMBC	: Heteronuclear Multi Bond Correlation
ESR	: Elektronenspinresonanz
DPPH	: Diphenylpicrylhydrazylradikal
$a$	: Hyperfeinkopplungskonstante der ESR in mT
UV/VIS	: Optische Spektroskopie
CW	: Continuous Wave
$\lambda$	: Wellenlänge in nm
IR	: Infrarotspektroskopie

---

$\emptyset$	: Wellenzahl in $\text{cm}^{-1}$
MS	: Massenspektrometrie
GC	: Gaschromatographie
HPLC	: Hochdruck-Flüssigchromatographie
EAN	: Mechanismus der Nitrierung durch elektrophile aromatische Substitution
NAC	: Mechanismus der Nitrierung unter Katalyse durch salpetrige Säure
NOX	: Mechanismus der Nitrierung unter Nitrosierung mit anschließender Oxidation
ET	: Elektronentransfer
MNDO	: Parameterset für semiempirische Berechnungen (Modified Neglect of Differential Overlap)
AM1	: Parameterset für semiempirische Berechnungen
TNM	: Tetranitromethan
T <sup>15</sup> NM	: <sup>15</sup> N-angereichertes TNM
DDQ	: 2,3-Dichlor-4,5-dicyanobenzochinon
HFP	: 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan-2-ol

## DANK

Meinem Arbeitskreiskollegen Herrn Dipl.-Chem. K. Jakobi danke ich für das überaus angenehme Arbeitsklima und seine immerwährende Hilfsbereitschaft.

Besonders bedanke ich mich bei meinen Laborkollegen Herrn Dipl.-Chem. K. Jakobi und Herrn Dipl.-Chem. C. Mersch für viele hilfreiche und anregende Gespräche.

Frau Dipl.-Chem. C. M. Thiele bin ich für viele hilfreiche Gespräche und ihre Diskussionsbereitschaft zu großem Dank verpflichtet.

Den Mitarbeitern des Arbeitskreises von Prof. Dr. P. Eilbracht danke ich für die freundliche Aufnahme in ihr Team.

Außerdem sei den Mitarbeitern des Arbeitskreises von Prof. Dr. T. N. Mitchell, insbesondere Herrn Dr. M. Schütze, für die freundliche Unterstützung bei NMR-Problemen gedankt.

Ferner bedanke ich mich bei den Mitarbeitern des Arbeitskreises von Prof. Dr. P. Bleckmann für die Unterstützung bei der Durchführung von semiempirischen Berechnungen.

Bei Frau E. van Haren bedanke ich mich für die Synthese verschiedener Ausgangsverbindungen.

Bei den Mitarbeitern der analytischen Abteilung der Universität Dortmund möchte ich mich für die Aufnahme zahlreicher Spektren bedanken.

Besonders hervorheben und danken möchte ich den Mitarbeitern Herrn Dr. B. Costisella, Frau A. Danzmann und Herrn F. Ardjmandian sowie Frau A. Bokelmann und Herrn D. Köpke.

## INHALTSVERZEICHNIS

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG</b>	<b>1</b>
1.1	Der Reaktionsmechanismus der Nitrierung	2
<b>2</b>	<b>PROBLEMSTELLUNG</b>	<b>7</b>
<b>3</b>	<b>THEORETISCHER TEIL</b>	<b>8</b>
3.1	Elektronentransferreaktionen bei der Nitrierung aktivierter Aromaten	8
3.2	Chemisch induzierte dynamische Kernpolarisation - CIDNP	9
3.2.1	<i>Das Radikalpaarmodell</i>	10
3.2.2	<i>Die 1. KAPTEINSche Regel</i>	13
3.2.3	<i>Auswertung von CIDNP-Spektren</i>	14
3.2.4	<i>Quantitative Berechnung von Verstärkungsfaktoren</i>	16
3.3	<sup>15</sup> N-NMR-Spektroskopie bei der Untersuchung von Reaktionsmechanismen	18
3.4	Aufnahmeverfahren für photochemische CIDNP-Experimente	20
3.5	Reproduzierbarkeit der Ergebnisse und Fehlerbetrachtung	21
3.6	Nitrierung von Phenolen	23
3.6.1	<i>Nitrierung von Phenol</i>	23
3.6.2	<i>Nitrierung von 2,6-Dimethylphenol</i>	28
3.6.3	<i>Nitrierung von 3,5-Dimethylphenol</i>	38
	Nitrierung von Anisolen	43
3.7.1	<i>Nitrierung von Anisol</i>	43
3.7.2	<i>Nitrierung von 2,6-Dimethylanisol</i>	52
3.7.3	<i>Nitrierung von 3,5-Dimethylanisol</i>	58
3.7.4	<i>Nitrierung von 2-Methoxyanisol</i>	61
3.7.5	<i>Nitrierung von 3,4-Dimethoxytoluol</i>	65
<b>3.8</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>72</b>

<b>4</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL</b>	<b>77</b>
4.1	Verwendete Chemikalien	77
4.2	Chromatographische Methoden	77
4.2.1	<i>High Performance Liquid Chromatography - HPLC</i>	77
4.2.2	<i>Dünnschichtchromatographie - DC</i>	78
4.2.3	<i>Gaschromatographie - GC</i>	78
4.3	Analytische Methoden	78
4.3.1	<i>Kernresonanzspektroskopie - NMR</i>	78
4.3.2	<i>Elektronenspinresonanzspektroskopie - ESR</i>	80
4.3.3	<i>Massenspektrometrie - MS</i>	81
4.3.4	<i>Infrarotspektroskopie - IR</i>	81
4.3.5	<i>UV-VIS-Spektroskopie</i>	81
4.3.6	<i>Elementaranalyse - CHN</i>	81
4.3.7	<i>GC-MS Kopplung</i>	82
4.3.8	<i>Probenvorbereitung für NMR- und ESR-Experimente</i>	82
4.4	CIDNP-Experimente im NMR-Spektrometer	82
4.4.1	<i>Thermische Experimente im NMR-Spektrometer</i>	82
4.4.2	<i>Photochemische Experimente im NMR-Spektrometer</i>	83
4.4.3	<i>Apparativer Aufbau der Bestrahlungsexperimente im NMR-Spektrometer</i>	83
4.5	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Vergleichsubstanzen	84
4.5.1	<i>Nitrierung mit Salpetersäure</i>	85
4.5.2	<i>Photochemische Nitrierung mit Tetranitromethan</i>	85
4.5.3	<i>Aufarbeitung der Reaktionslösungen und Trennung der Produktgemische</i>	85
4.6	Semiempirische Berechnungen	86



---

<b>5</b>	<b>VERSUCHSVORSCHRIFTEN</b>	<b>87</b>
5.1	Versuchsvorschriften für photochemische NMR-Experimente	87
5.1.1	<i>Photochemische Nitrierung von Phenol bei 293 K</i>	87
5.1.2	<i>Photochemische Nitrierung von Phenol bei 253 K</i>	88
5.1.3	<i>Lösungsmittelvariation bei der photochemischen Nitrierung von Phenol</i>	88
5.1.4	<i>Photochemische Nitrierung von 2,6-Dimethylphenol</i>	88
5.1.5	<i>Photochemische Nitrierung von 3,5-Dimethylphenol</i>	89
5.1.6	<i>Photochemische Nitrierung von Anisol bei 293 K</i>	90
5.1.7	<i>Photochemische Nitrierung von Anisol bei 253 K</i>	91
5.1.8	<i>Lösungsmittelvariation bei der photochemische Nitrierung von Anisol</i>	91
5.1.9	<i>Photochemische Nitrierung von 2,6-Dimethylanisol bei 253 K</i>	92
5.1.10	<i>Photochemische Nitrierung von 3,5-Dimethylanisol bei 293 K</i>	93
5.1.11	<i>Photochemische Nitrierung von 2-Methoxyanisol bei 293 K</i>	93
5.1.12	<i>Photochemische Nitrierung von 3,4-Dimethoxytoluol bei 263 K</i>	94
5.2	Versuchsvorschriften für thermische NMR-Verusche	95
5.2.1	<i>Nitrierung von 2,6-Dimethylphenol mit <math>H^{15}NO_3</math></i>	95
5.2.2	<i>Nitrierung von 3,5-Dimethylphenol mit <math>H^{15}NO_3</math></i>	95
5.2.3	<i>Nitrierung von 3,4-Dimethoxytoluol mit <math>H^{15}NO_3</math></i>	96
5.3	Versuchsvorschriften für ESR-Experimente	97
5.3.1	<i>3,5-Dimethylanisol in HFP</i>	97
5.3.2	<i>3,4-Dimethoxytoluol in Acetonitril</i>	97
5.3.3	<i>3,4-Dimethoxytoluol in HFP</i>	97
5.4	Vergleichende Experimente	98
5.4.1	<i>Nitrierung von 2-Nitrophenol</i>	98
5.4.2	<i>Nitrierung von Anisol in Acetonitril</i>	98
5.4.3	<i>Nitrierung von Anisol in Dichlormethan</i>	99
5.4.4	<i>Nitrierung von 2,6-Dimethylanisol</i>	99
5.5	Spektroskopische Daten	100
<b>6</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>110</b>



## 1 Einleitung

Das Interesse eines Chemikers galt schon immer nicht ausschließlich der Synthese neuer Produkte. Es ist vielmehr wichtig die eingeschlagenen Synthesewege zu verstehen, um neue Produkte effizient herstellen zu können. Dabei erleichtern Reaktionsmechanismen, die als Modellvorstellung dienen, eine anschauliche Darstellung und Formulierung von Synthesewegen und Reaktivitäten. Zudem bilden sie die Basis zur Kommunikation und Diskussion zwischen Wissenschaftlern. In der organischen Chemie werden chemische Reaktionen im wesentlichen von Zweielektronenmechanismen dominiert<sup>[1]</sup>. Radikalische Reaktionen, die zur Gruppe der Einelektronenreaktionen zählen, sind bei Gasphasenreaktionen von großer Bedeutung. In der organischen Chemie sind sie weniger verbreitet. Man sagt ihnen generell eine geringe Selektivität und Unkontrollierbarkeit nach, so daß sie für einen präparativ arbeitenden Chemiker nur in Einzelfällen attraktiv sind<sup>[2]</sup>. Genaue Untersuchungen zum Mechanismus waren technisch nicht möglich, und eine zu den Zweielektronenmechanismen analoge Darstellung war oft unübersichtlich und nicht einheitlich. Erst durch die Entwicklung moderner Analysemethoden ist es auch möglich Radikalreaktionen genau zu untersuchen. Selbst bei lange bekannten Reaktionen, wie der DIELS-ALDER Reaktion, wurde vermutet und schließlich gezeigt, daß die Produkte der Cycloaddition auch auf radikalischem Wege gebildet werden können<sup>[3,4]</sup>. Wie dort hat sich auch bei der elektrophilen aromatische Substitution gezeigt, daß radikalische Prozesse eine entscheidende Rolle spielen können. Eine der am besten untersuchten Reaktionen dieser Art ist die Nitrierung aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Salpetersäure. Untersuchungen zum Mechanismus dieser Reaktion beruhen auf der Vermutung von KENNER<sup>[5]</sup> aus dem Jahre 1945, daß es sich um eine radikalische Reaktion handeln könnte.

---

[1] T. H. Lowry, K. S. Richardson, *Mechanism and Theory in Organic Chemistry*, Harper, New York 1981.

[2] B. Giese, *Radicals in Organic Synthesis*, Pergamon Press, Oxford 1986.

[3] R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* (1942) **64** 3058.

[4] D. J. Bellville, D. D. Wirth, N. L. Bauld, *J. Am. Chem. Soc.* (1981) **103** 718.

[5] J. Kenner, *Nature* (1945) **156** 369.

## 1.1 Der Reaktionsmechanismus der Nitrierung

Die Nitrierung aromatischer Kohlenwasserstoffe ist als eine der bekanntesten aller Substitutionsreaktionen<sup>[6,7]</sup> in den Lehrbüchern der organischen Chemie als elektrophile aromatische Substitutionsreaktion zu finden<sup>[8,9]</sup>.

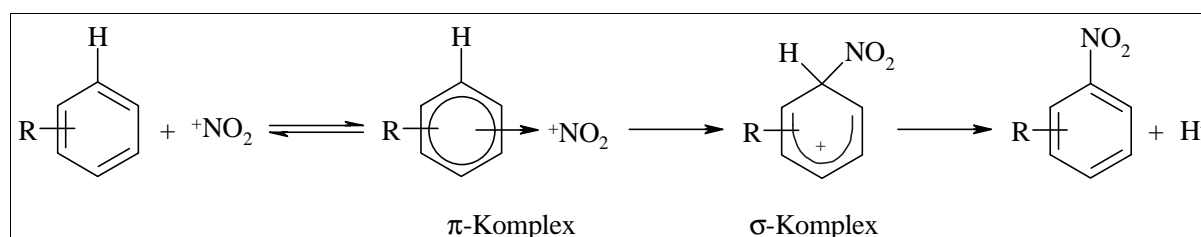


Abbildung (1) - Mechanismus der elektrophilen aromatischen Substitution

Der ursprünglich von HUGHES und INGOLD<sup>[10]</sup> vorgeschlagene Mechanismus ist allgemein anerkannt und gültig über einen weiten Bereich von Reaktionsbedingungen. Er gehört zu den am besten untersuchten Mechanismen<sup>[11,12,13,14]</sup> der organischen Chemie. Der Entwicklung moderner, analytischer und empfindlicher Methoden ist es zu verdanken, daß immer detailliertere Informationen zugänglich werden und einen weitaus differenzierteren Einblick in den Mechanismus der aromatischen Nitrierung zulassen. PERRIN<sup>[15]</sup> hat bereits 1977 postuliert, daß Aromaten, die reaktiver sind als Toluol, aus

- 
- [6] C. K. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, 2nd. Ed., Bell, London 1969, Kap. 6.
- [7] P. B. D. de la Mare, J. H. Ridd, *Aromatic Substitution, Nitration and Halogenation*, Butterworth, London 1959.
- [8] K. P. C. Vollhardt, N. E. Shore, *Organic Chemistry*, 2nd. Ed., W. H. Freeman and Company, New York 1994.
- [9] A. Streitwieser, C. H. Heathcock, E. M. Kosower, *Organische Chemie*, 2. Aufl., VCH Verlag, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo 1994.
- [10] E. D. Hughes, C. K. Ingold, R. I. Reed, *J. Chem. Soc.* (1950) 2400.
- [11] J. G. Hoggett, R. B. Moodie, J. R. Penton, K. Schofield, *Nitration and Aromatic Reactivity*, Cambridge University Press, Cambridge 1971, Kap. 2.
- [12] R. Taylor, *Electrophilic Aromatic Substitution*, Wiley Verlag, Colchester 1990, Kap. 7.4.
- [13] K. Schofield, *Aromatic Nitration*, Cambridge University Press, Cambridge 1980.
- [14] A. S. Morkovnik, *Russ. Chem. Rev.* (1988) **57** 144.
- [15] C. L. Perrin, *J. Am. Chem. Soc.* (1977) **99** 5516.

kinetischen Gründen nicht nach dem klassischen elektrophilen Mechanismus sondern auf radikalischem Wege nitriert werden. Dabei entsteht der  $\sigma$ -Komplex durch Rekombination eines zuvor generierten Radikalpaares.

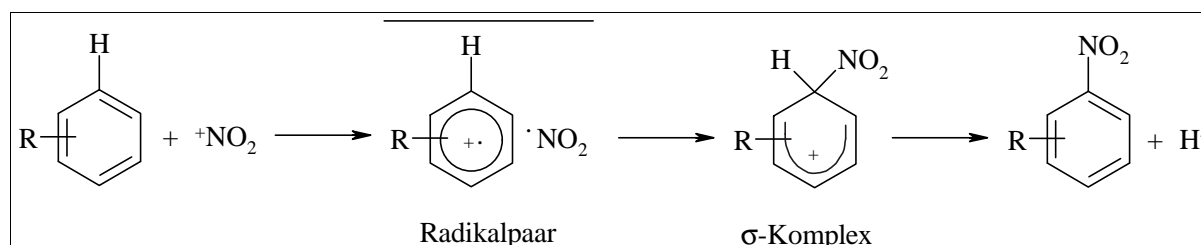


Abbildung (2) - Radikalische Bildung des  $\sigma$ -Komplexes

Von einem allgemeingültigen Mechanismus kann daher nicht mehr die Rede sein und die Diskussion um eine für selbstverständlich gehaltene Reaktion ist seither entbrannt. Verschiedene Arbeitsgruppen haben sich intensiv mit der Aufklärung möglicher Mechanismen beschäftigt. Die Vorgehensweisen sind dabei unterschiedlich. KOCHI<sup>[16,17,18]</sup> und Mitarbeiter untersuchen beispielsweise die von aktivierten Aromaten und Nitrierungsreagenzien (u.a.  $\text{NO}_2$ , Tetranitromethan) gebildeten *charge-transfer* Komplexe UV/VIS spektroskopisch. Als Reaktanden werden dabei direkt Radikale oder Vorstufen von Radikalen verwendet, so daß ionische Reaktionen ausgeschlossen sind. Der  $\sigma$ -Komplex entsteht hier durch Rekombination eines durch Elektronentransfer vom Aromaten zum Nitrierungsreagenz erzeugten Radikalpaares. Dieser wird photochemisch oder elektrochemisch induziert. Ein großes Spektrum an photochemischen Reaktionen mit Tetranitromethan als Reagenz ist von EBERSON<sup>[19,20]</sup> und Mitarbeitern untersucht worden.

[16] E. Bosch, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* (1994) **59** 3314.

[17] T. M. Bockman, J. K. Kochi, *J. Phys. Org. Chem.* (1994) **7** 325.

[18] S. Sankararaman, W. A. Haney, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* (1987) **109** 5235.

[19] L. Ebersson, M. P. Hartshorn, F. Radner, J. O. Svensson, *Acta Chem. Scand.* (1996) **50** 885.

[20] C. P. Butts, L. Ebersson, M. P. Hartshorn, O. Persson, R. S. Thompson, W. T. Robinson, *Acta Chem. Scand.* (1997) **51** 1066.

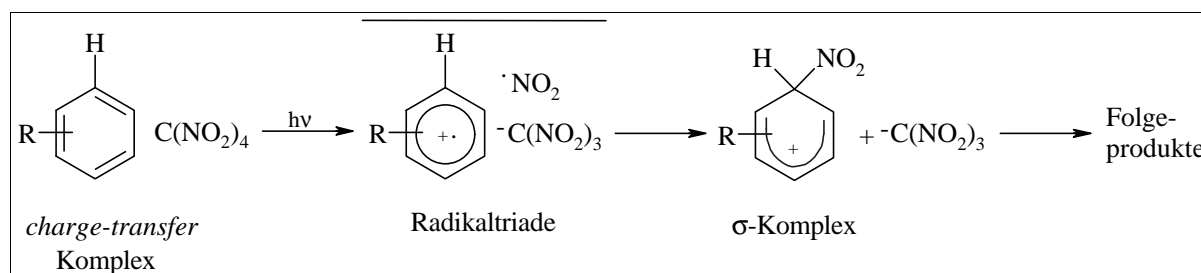


Abbildung (3) - Photochemische Elektronentransferreaktion

Sie konnten die Reaktionen teilweise ESR-spektroskopisch verfolgen sowie reaktive Zwischenstufen isolieren und charakterisieren. Bei thermischen Reaktionen werden Salpetersäure, salpetrige Säure oder ähnliche Nitronium- und Nitrosoniumionenquellen eingesetzt, um Aromaten zu nitrieren. Dabei konnten EBERSON<sup>[21,22]</sup> und RIDD<sup>[23,24]</sup> einen Mechanismus durch Elektronentransfer vom Aromaten zum  $^+\text{NO}_2$  wie bei den photochemischen Reaktionen ausschließen. Eine große Rolle spielt nach RIDD<sup>[25]</sup> in verdünnten wässrigen Lösungen eine durch salpetrige Säure katalysierte Reaktion (NAC). Die Einzelheiten der Katalysezwischenschritte sind nicht genau bekannt, aber Vorschläge werden von MOODIE<sup>[26]</sup> und LEHNIG<sup>[27]</sup> gegeben (Abbildung 4 a-c).

[21] L. Ebersson, F. Radner, *Acta. Chem. Scand.* (1984) **38** 861.

[22] T. Lund, L. Ebersson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1997) 1435.

[23] J. H. Ridd, *Chem. Soc. Rev.* (1991) **20** 149.

[24] J. H. Ridd, *Acta Chem. Scand.* (1998) **52** 11.

[25] J. C. Giffney, J. H. Ridd, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1979) 618.

[26] B. D. Beake, R. B. Moodie, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1998) 1.

[27] M. Lehnig, *Tetrahedron Lett.* (1999) **40** 2299.

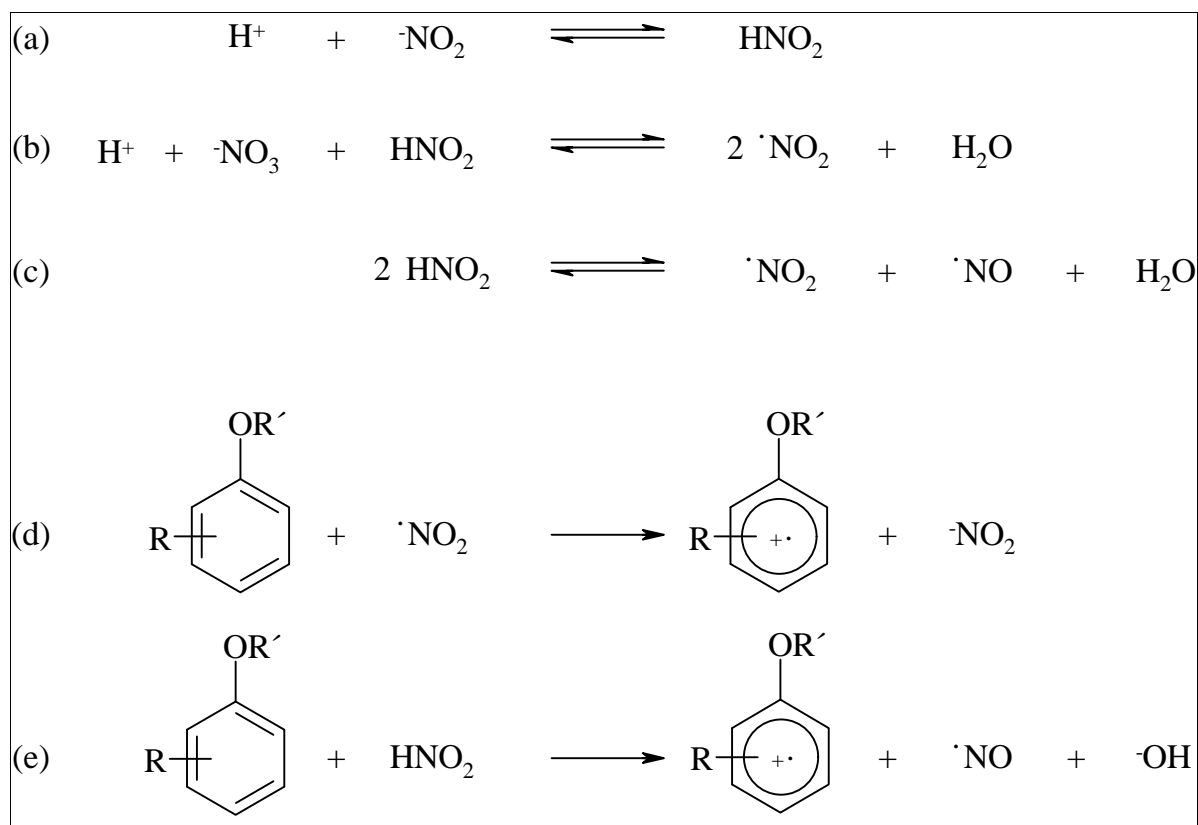


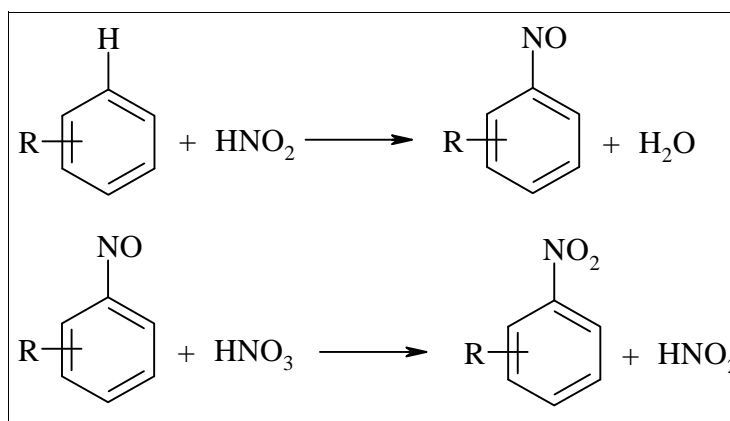
Abbildung (4) - Allgemeiner NAC Mechanismus der Nitrierung<sup>[25,26,27]</sup>

Der Aromat wird dabei im ersten Schritt durch Elektronentransfer von Stickstoffdioxid oder salpetriger Säure oxidiert (Abbildung 4 d, e). Die Oxidation durch salpetrige Säure ist aufgrund des größeren Redoxpotentials gegenüber der durch Stickstoffdioxid begünstigt. Die salpetrige Säure wird in mehreren katalytischen Schritten regeneriert, wobei Stickstoffdioxid freigesetzt wird (Abbildung 4 a-c). Des weiteren rekombiniert das erzeugte aromatische Radikalkation mit Stickstoffdioxid zum  $\sigma$ -Komplex. Die Untersuchungen stützen sich auf kinetische Daten und auf die Auswertung von CIDNP-Effekten (Chemisch induzierte dynamische Kernpolarisation), die bei radikalischen Reaktionen im NMR-Spektrum der Reaktionsprodukte beobachtet werden können<sup>[28,29]</sup>. Findet die Nitrierung hingegen bei hohen Konzentrationen an salpetriger Säure statt, so wird nach WILLIAMS<sup>[30]</sup> der Aromat ionisch nitrosiert und in einem nachfolgenden Schritt oxidiert (NOX).

[28] M. Lehnig, *Acta Chem. Scand.* (1997) **51** 211.

[29] M. Lehnig, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1996) 1943.

[30] D. L. H. Williams, *Nitrosation*, Cambridge University Press, Cambridge 1988.



*Abbildung (5) - Nitrierung durch Nitrosierung und anschließender Oxidation (NOX)*

Diese Reaktion spielt aber in der Regel eine untergeordnete Rolle. Die aufgeführten Beispiele zeigen den aktuellen Stand der Forschung. Ein direkter Vergleich zwischen den Ergebnissen war bisher nicht möglich. Es wurde vielfach ein Zusammenhang anhand von kinetischen Daten hergestellt. Die Untersuchung der Reaktionsmechanismen mit Hilfe von CIDNP-Spektroskopie ermöglicht einen direkten Vergleich, sofern die Produkte auf dieselbe Weise gebildet werden.



## 2 Problemstellung

Die vorliegende Arbeit besteht aus zwei Teilen, die sich mit der Aufklärung der Reaktionsmechanismen der Nitrierung elektronenreicher Aromaten beschäftigen. Im einzelnen handelt es sich bei den aromatischen Substraten um unterschiedlich reaktive methyl- und methoxy-substituierte Phenole und Anisole. Zum einen soll die photochemische Nitrierung mit Tetranitromethan in Acetonitril untersucht und zum anderen sollen thermische Reaktionen mit Salpetersäure in Acetonitril durchgeführt werden. Der Reaktionsverlauf soll mittels  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektroskopie näher untersucht werden. Der radikalische Charakter einer Reaktion lässt sich auf die in den NMR-Spektren auftretenden CIDNP-Signale der Nitrierungsprodukte zurückführen. Darunter sind sowohl intermediär gebildete Verbindungen als auch Haupt-, Neben- und Folgeprodukte der Nitrierung zu verstehen, die auf radikalischem Wege entstehen. Dabei spielen Elektronentransferreaktionen eine große Rolle. Die durch den CIDNP-Effekt hervorgerufene Signalverstärkung soll in Form von Verstärkungsfaktoren quantifiziert und mit theoretisch berechneten Werten verglichen werden. Die photochemischen Systeme bieten dabei die Möglichkeit der Kalibrierung, da hier ausschließlich radikalische Reaktionen vorliegen. Durch einen Vergleich der Verstärkungsfaktoren mit den bei thermischen Reaktionen ermittelten, kann im Idealfall der radikalische Charakter der thermischen Reaktion bestimmt werden. Mit diesen Informationen werden dann sowohl Rückschlüsse auf die Reaktionsmechanismen als auch auf den Anteil der Radikalreaktion am Gesamtreaktionsverlauf einer thermischen Reaktion möglich.

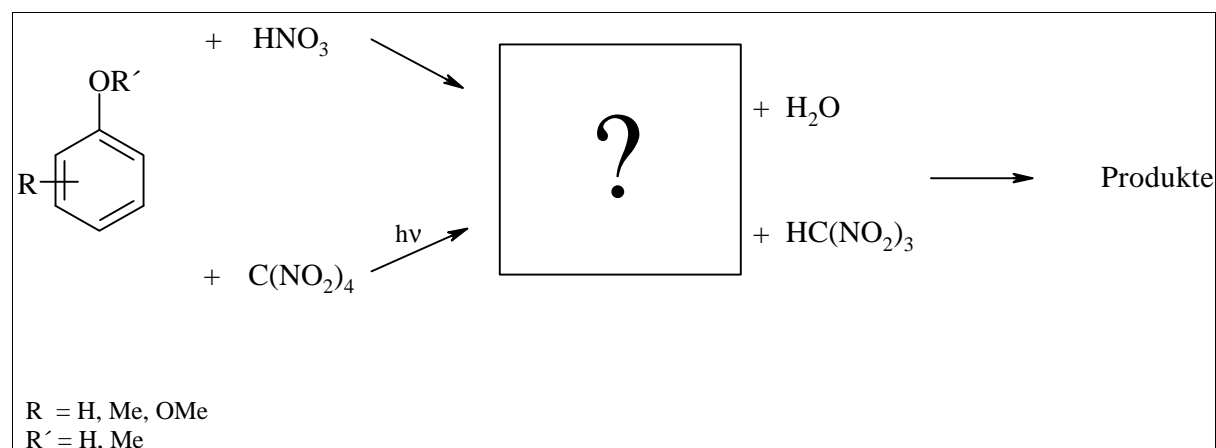


Abbildung (6) - Untersuchung des Reaktionsmechanismus der Nitrierung mittels  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektroskopie

### 3 Theoretischer Teil

Die Hintergründe der mechanistischen Untersuchungen und die experimentelle Vorgehensweise sollen im folgenden dargelegt werden. Die dargestellten Grundlagen werden dann auf die untersuchten Systeme angewendet und die erhaltenen Ergebnisse präsentiert.

#### 3.1 Elektronentransferreaktionen bei der Nitrierung aktivierter Aromaten

Bei den eingangs erwähnten Nitrierungen werden radikalische Intermediate durch Elektronentransferreaktionen gebildet, die beispielsweise durch CIDNP-Spektroskopie nachgewiesen werden können. Der Elektronentransfer (ET) ist ursprünglich an Redoxreaktionen von Metallkomplexen beobachtet<sup>[31]</sup> worden und wurde erst später auf Reaktionen der organischen Chemie übertragen. Eine umfassende Definition von ET hat MARCUS<sup>[32]</sup> gegeben, der prinzipiell zwei Mechanismen unterscheidet, *inner-sphere* ET und *outer-sphere* ET. In vielen Fällen lässt sich eine nach TAUBE<sup>[31]</sup> vereinfachte Definition der beiden Mechanismen anwenden. Mit *inner-sphere* ET ist ein Elektronenübergang innerhalb eines Moleküls gemeint. Ein Beispiel ist die mögliche Dissoziation des  $\sigma$ -Komplexes bei der Nitrierung in die korrespondierenden Radikale.

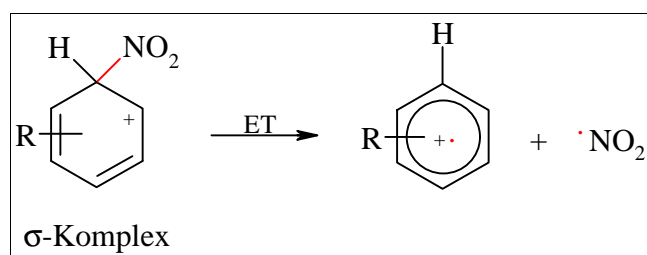


Abbildung (7) - Inner-sphere ET

Mit *outer-sphere* ET ist der Elektronenübergang zwischen zwei Molekülen gemeint. Nach KOCHI<sup>[33]</sup>

[31] H. Taube, *Electron Transfer Reactions of Complex Ions in Solution*, Academic Press, London, New York 1970.

[32] R. A. Marcus, *Angew. Chem.* (1993) **105** 1161.

[33] J. K. Kochi, *Angew. Chem.* (1988) **100** 1331.

bilden hier ein elektronenreicher (Donor) und ein elektronenarmer (Akzeptor) Reaktand einen Komplex in einem Lösungsmittel. Im Falle der Nitrierung ist der Aromat mit seinen  $\pi$ -Elektronen als Donor und das Nitrierungsreagenz als Akzeptor zu sehen. Ein Elektronenübergang kann dann vom Donor zum Akzeptor stattfinden.

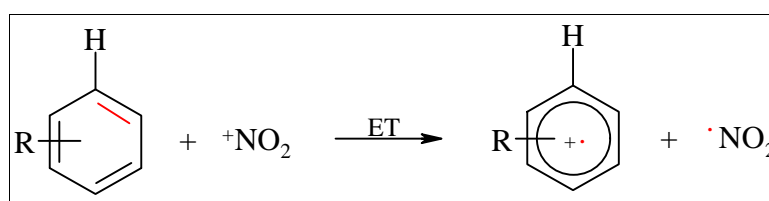


Abbildung (8) - Outer-sphere ET

In beiden Fällen spielen Lösungsmittel- und Bindungsreorganisation eine entscheidende Rolle. Die hierfür nötige Energie muß dem System zugeführt werden, damit ein Übergangszustand für den Elektronentransfer gebildet werden kann. Charakteristisch dafür sind die Redoxpotentiale der Aromaten und der Nitrierungsreagenzien in dem gewählten Lösungsmittel. Bei thermischen Reaktionen können diese durch Wahl des geeigneten pH-Werts bedingt variiert werden. Bei photochemischen Reaktionen erfolgt die Anregung eines zuvor gebildeten *charge transfer* Komplexes durch Licht. Der ET ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt und meistens ein reversibler Prozess. Bei der photochemischen Nitrierung wird daher ein Oxidans wie Tetranitromethan (**1**) eingesetzt, welches irreversibel ein Elektron akzeptiert und selbst dabei in einem schnellen Schritt zum Trinitromethanidion (**12**) und  $\text{NO}_2$  (**7**) dissoziiert<sup>[34]</sup>.

### 3.2 Chemisch induzierte dynamische Kernpolarisation - CIDNP

Bei der Beobachtung radikalischer Reaktionen im Magnetfeld eines NMR-Spektrometers kommt es zu magnetischen Wechselwirkungen zwischen den Atomkernen und den ungepaarten Elektronen eines Radikalpaares. Daraus ergibt sich eine vom thermischen Gleichgewicht abweichende Population der Spinzustände der daran gekoppelten Kerne. Im NMR-Spektrum des beobachteten Kerns ist das Signal aufgrund dieser Wechselwirkung stark verstärkt (überhöhte Absorption A) oder in seiner Phase

[34] J. M. Masnovi, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* (1985) **50** 5245.

invertiert (Emission E). Dieser Effekt ist erstmals von BARGON ET AL.<sup>[35]</sup> bzw. WARD und LAWLER<sup>[36]</sup> beobachtet worden und wird CIDNP genannt. Seit seiner Entdeckung ist die CIDNP-Spektroskopie zu einer leistungsfähigen Methode zur Untersuchung radikalischer Reaktionen in Lösung weiterentwickelt worden.

### 3.2.1 Das Radikalpaarmodell

Eine allgemein anerkannte Interpretation von CIDNP-Effekten beruht auf der von CLOSS<sup>[37]</sup> und KAPTEIN und OOSTERHOFF<sup>[38]</sup> eingeführten Radikalpaar-Theorie. Als Radikalpaar werden dabei zwei durch einen Solvenskäfig (cage) umschlossene Radikale bezeichnet. Dies charakterisiert den Zustand des Radikalpaares unmittelbar nach dem ET am besten. Die Radikalpaar-Theorie beschreibt die zeitliche Entwicklung der Kernspinzustände innerhalb eines Radikalpaares in Abhängigkeit der Hyperfeinwechselwirkung von Kern und Elektron. Der elektronische Spinzustand unmittelbar nach der Bildung hängt von der Art der Erzeugung des Radikalpaares ab. Man unterscheidet dabei zwischen Singulettzustand (S-Paare) und Triplettzustand (T-Paare). Die Rekombination eines Paares ist nur dann möglich, wenn es sich im Singulettzustand befindet. Andernfalls können die Radikale den Solvenskäfig verlassen (escape) und in der Lösung frei diffundieren. Damit ist auch ein Zusammentreffen von unabhängig voneinander gebildeten Radikalen und deren Rekombination möglich. Darüber hinaus besteht nach NOYES<sup>[39]</sup> eine endliche Wahrscheinlichkeit der Wiederbegegnung von Radikalen, die ursprünglich einem S- oder T-Paar angehörten. Diese werden allgemein F-Paare genannt. Eine Übersicht der möglichen Reaktionswege eines Radikalpaares und deren Produkte ist in Abbildung (9) gezeigt:

---

[35] J. Bargon, H. Fischer, U. Johnsen, *Z. Naturforsch.* (1967) **22a** 1551.

[36] H. R. Ward, R. G. Lawler, *J. Am. Chem. Soc.* (1967) **89** 5518.

[37] G. L. Closs, *Advan. Magn. Resonance* (1974) **7** 157.

[38] R. Kaptein, L. J. Oosterhoff, *Chem. Phys. Lett.* (1969) **4** 195, 214.

[39] R. M. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.* (1956) **78** 5486.

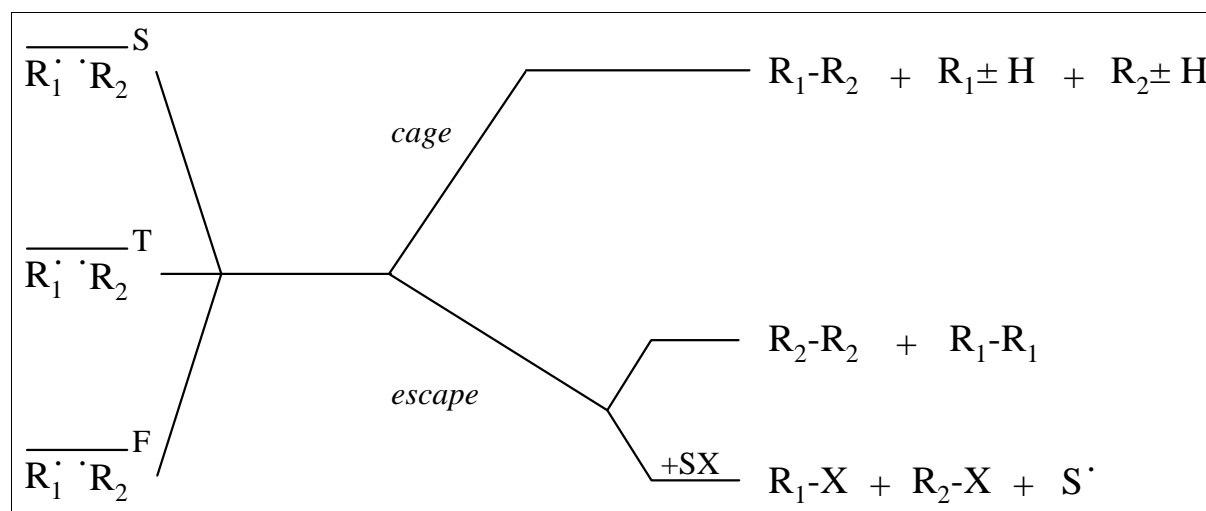


Abbildung (9) - Reaktionsmöglichkeiten von Radikalpaaren in Lösung ( $SX = \text{Solvens}$ )

Der CIDNP-Effekt in F-Paaren entsteht nach ADRIAN<sup>[40,41]</sup> und NOYES<sup>[42]</sup> während der Diffusionsphase. In dieser Zeit ( $> 10^{-9}$  s) findet durch die Hyperfeinkopplung von Kern und Elektron in einem Radikalpaar eine kernspinabhängige Mischung von Singulett- und Triplettzustand statt. Dadurch wird die Population der Energieniveaus des koppelnden Kerns beeinflusst. Bei der Rekombination eines Radikalpaares wird der polarisierte Spinzustand des Kerns in das gebildete Produkt transferiert und so detektierbar. In Abbildung (10) sind die Energieniveaus des Singulett- und der drei möglichen Triplettzustände in Abhängigkeit vom Abstand der Radikale eines Paares gezeigt.

[40] F. J. Adrian, *J. Chem. Phys.* (1970) **53** 3374.

[41] F. J. Adrian, *J. Chem. Phys.* (1971) **54** 3912.

[42] R. M. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.* (1955) **77** 2042.

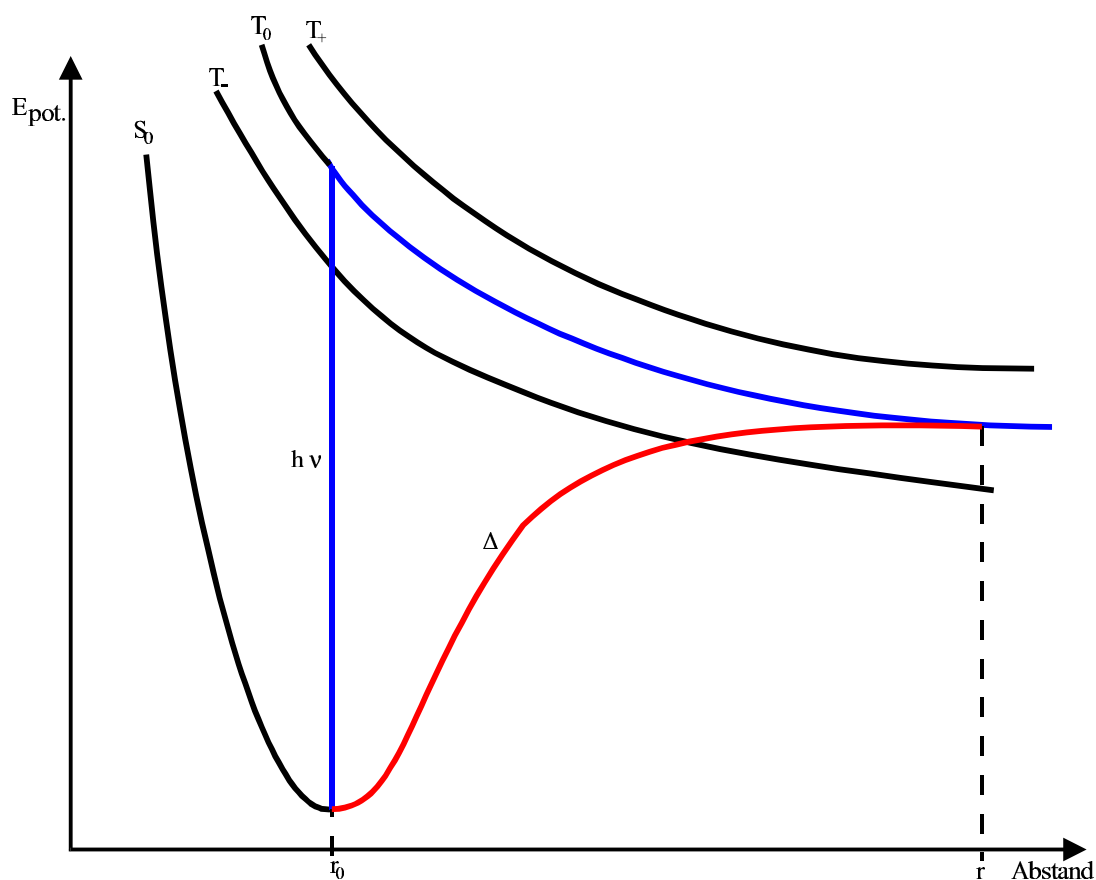


Abbildung (10) - Energie der Singulett- und Triplettzustände eines Radikalpaares im Magnetfeld in Abhängigkeit vom Abstand

Der Gleichgewichtsabstand ist an der Stelle  $r_0$  erreicht. Der Abstand  $r$  kennzeichnet den Abstand, den die Radikale eines Paares durch Diffusion erreichen müssen, damit Singulett-Triplett-Mischung eintreten kann. Die nötige Energie wird dem System thermisch oder photochemisch zugeführt. Die Energiebarriere zwischen den Zuständen verschwindet an dieser Stelle. Anschaulich bedeutet die Singulett-Triplett-Mischung eine Änderung der Population der Kernspinniveaus. In den Rekombinationsprodukten wird das NMR-Signal daher in Abhängigkeit vom Anfangszustand der Spins in überhöhter Absorption oder in Emission beobachtet.

### 3.2.2 Die 1. KAPTEINSche Regel

KAPTEIN<sup>[43]</sup> hat qualitative Regeln zur einfachen Deutung von CIDNP-Effekten aufgestellt. Man unterscheidet dabei zwischen Nettopolarisation bei Einspinsystemen und Multiplett-polarisation für Mehrspinsysteme. In dieser Arbeit wird die Nitrierung aromatischer Systeme mittels <sup>15</sup>N-CIDNP untersucht. Die beobachtbaren CIDNP-Effekte beschränken sich damit auf die gebildeten Nitroprodukte bzw. Intermediate. Daher sind hier nur nicht gekoppelte Einspinsysteme von Bedeutung. In diesem Fall gilt die 1. KAPTEINSche Regel (Gleichung 1), die wegen des negativen gyromagnetischen Verhältnisses des <sup>15</sup>N Kerns ein negatives Vorzeichen trägt<sup>[44]</sup>.

$$\Gamma = - \mathbf{m e} (g_2 - g_1) A \quad (1)$$

mit  $\Gamma$  : Vorzeichen des beobachteten CIDNP-Effekts

“+” = überhöhte Absorption

“-” = Emission

$\mu$  : Spinzustand unmittelbar nach der Bildung des Radikalpaares

“+” = T-Paare bzw. F-Paare

“-” = S-Paare

$e$  : Produktklassifizierung

“+” = *cage* Produkt

“-” = *escape* Produkt

$g_2 - g_1$  : Vorzeichen der Differenz der  $g$ -Faktoren der Radikale

$A$  : Vorzeichen der Hyperfeinkopplungskonstanten des Kerns, der im Produkt CIDNP zeigt

Mit Hilfe dieser Regel können Aussagen über die Spinmultiplizität des Radikalpaares bei seiner Bildung, die Vorzeichen von Hyperfeinkopplungskonstanten und  $g$ -Faktoren gemacht werden. Sie liefert damit wertvolle Informationen, die Rückschlüsse auf den Mechanismus einer Reaktion möglich

[43] R. Kaptein, *Chem. Commun.* (1971) 732.

[44] A. H. Clemens, J. H. Ridd, J. P. B. Sandall, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1984) 1659.

machen. In dieser Arbeit werden aromatische Radikalkationen oder Phenoxyradikale erzeugt, die mit  $\text{NO}_2$  (**7**) rekombinieren. Unter Berücksichtigung dieser Informationen läßt sich die 1. KAPTEINsche Regel vereinfachen. Das Vorzeichen der Hyperfeinkopplungskonstanten von  $\text{NO}_2$  (**7**) ist negativ ( $a_N = -76,4 \text{ G}^{[45]}$ ). Da die  $g$ -Faktoren der aromatischen Radikale größer als der des  $\text{NO}_2$  (**7**) ( $g = 2,0000^{[45]}$ ) sind, ist auch das Vorzeichen dieser Differenz negativ. Damit hängt die beobachtete Polarisation nur noch vom Spinzustand des Radikalpaares bei seiner Bildung und dem beobachteten Produkt ab. Bei photochemischen Reaktionen werden die Radikalvorläufer nach MULLIKEN<sup>[46]</sup> aus einem angeregten Triplettzustand gebildet, so daß für  $\mu$  ein positives Vorzeichen einzusetzen ist. Im Falle der thermischen Nitrierung erfolgt die Rekombination unabhängig voneinander gebildeter Radikale, so daß  $\mu$  hier ebenfalls positiv ist (vgl. Kapitel 3.2.4). Damit wird generell Emission für die Bildung von *cage* oder Primärprodukten und überhöhte Absorption für die Bildung von *escape* oder Sekundärprodukten beobachtet.

### 3.2.3 Auswertung von CIDNP-Spektren

In vielen Fällen reicht die qualitative Beschreibung der CIDNP-Effekte nach KAPTEIN<sup>[43]</sup> nicht aus. Vielmehr sind Aussagen über den radikalischen Charakter einer Reaktion von Interesse. Dazu wurde ebenfalls zunächst ein qualitatives Modell von BARGON et al.<sup>[47]</sup> und WARD und LAWLER<sup>[48]</sup> beschrieben. Dabei wird ein Verstärkungsfaktor  $V_{\max}$  definiert, der die maximale Signalintensität eines CIDNP-Signals während der Reaktion mit der des unverstärkten Signals zu einer Zeit  $t$  in Relation setzt.

$$V_{\max} = \frac{I_{\max}(t) - I(t)}{I(t)} \quad (1)$$

mit  $I_{\max}(t)$  : Signalintensität des durch CIDNP verstärkten Signals zur Zeit  $t$

$I(t)$  : Signalintensität des unverstärkten Signals zur Zeit  $t$

---

[45] J. R. Morton, K. F. Preston, S. J. Strack, *J. Phys. Chem.* (1979) **83** 533.

[46] R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* (1950) **72** 600.

[47] J. Bargon, H. Fischer, U. Johnson, *Z. Naturforsch.* (1967) **22a** 1556.

[48] H. R. Ward, R. G. Lawler, *J. Am. Chem. Soc.* (1967) **89** 5519.



Ein großer Nachteil dieser Methode ist, daß  $V_{max}$  von der Reaktionszeit  $t_r$  und der longitudinalen Relaxationszeit  $T_1$  abhängig ist. Eine praktisch anwendbare Methode sollte aber unabhängig von  $t_r$  und  $T_1$  sein und basiert auf einem kinetischen Modell nach BUCHACHENKO und MARKARIAN<sup>[49]</sup>. Den Verstärkungsfaktor  $E$  erhält man hier als Koeffizient des Geschwindigkeitsgesetzes der durchgeführten Reaktion. In dieser Arbeit werden Radikalpaare photochemisch und thermisch erzeugt. Im Falle der photochemischen Reaktionen wird eine konstante Bildungsrate der Radikalpaare angenommen. Die Rekombination folgt dann einem Geschwindigkeitsgesetz nullter Ordnung. Nach LEHNIG und FISCHER<sup>[50,51]</sup> läßt sich  $E$  für diesen Fall wie folgt bestimmen :

$$E = \frac{I t_r}{I_{\infty} T_1} \quad (2)$$

mit  $I$  : Signalintensität des CIDNP-Signals

$I_4$  : Signalintensität zur Zeit  $t$

$t_r$  : Dauer der Bestrahlung

$E$  : Verstärkungsfaktor

$T_1$  : longitudinale Relaxationszeit

Für die Untersuchung der photochemischen Nitrierung verschiedener aromatischer Verbindungen ist Gleichung (2) von LEHNIG und SCHÜRMAN<sup>[52]</sup> bereits erfolgreich eingesetzt worden.

Die Rekombination eines Radikalpaares im Falle einer langsamen thermischen Reaktion folgt einer Kinetik erster Ordnung. Langsam bedeutet dabei, daß die Geschwindigkeitskonstante  $k$  der Reaktion wesentlich kleiner ist als die Relaxationsrate  $1/T_1$ . Dann gilt :

$$\frac{I(t) - I_{\infty}}{I_{\infty}} = (E k T_1 - 1) e^{(-k t)} \quad (3)$$

---

[49] A. L. Buchachenko, Sh. A. Markarian, *Int. J. Chem. Kinet.* (1972) **4** 513.

[50] M. Lehnig, H. Fischer, *Z. Naturforsch. Teil A* (1970) **25** 1963.

[51] M. Lehnig, H. Fischer, *Z. Naturforsch. Teil A* (1972) **27** 1300.

[52] M. Lehnig, K. Schürmann, *Eur. J. Org. Chem.* (1998) 913.

mit  $k \ll 1/T_1$

$I(t)$  : Signalintensität zur Zeit  $t$

$k$  : Geschwindigkeitskonstante der Reaktion

Werte für  $E$  und  $k$  können bei Beobachtung der Reaktion zur Zeit  $t = 0$  bzw.  $t = t_i$  bestimmt werden.  $t_i$  ist der Zeitpunkt, an dem kein CIDNP-Signal mehr beobachtet wird ( $I(t_i) = 0$ ) Gleichung (3) vereinfacht sich dann zu :

$$E = \frac{I(t = 0)}{k T_1 I_\infty} \quad \text{mit } t = 0 \quad (4)$$

$$t_i = \frac{1}{k} \ln(1 - E k T_1) \quad \text{mit } I(t_i) = 0 \quad (5)$$

Für den Fall, daß bei  $k \gg 1/T_1$  noch CIDNP-Effekte zu beobachten sind, findet Gleichung (3) keine Anwendung mehr. Daher wird eine von LEHNIG und FISCHER<sup>[50,51]</sup> modifizierte Form von Gleichung (2) verwendet, wobei der Verstärkungsfaktor durch Approximation bestimmt wird:

$$E = \sum \frac{I(t_i) (t_{i+1} - t_i)}{I_\infty T_1} \quad (6)$$

mit  $k \gg 1/T_1$  und  $I(t_i) \gg I_4$

$I(t_i)$  : Signalintensität zur Zeit  $t_i$  der  $i$ -ten Messung

Für die Untersuchung der Reaktionsmechanismen der Nitrierung aktivierter Aromaten mit Salpetersäure (3) ist diese Methode von LEHNIG<sup>[53]</sup> bereits erfolgreich angewendet worden.

---

[53] M. Lehnig, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1996) 1943.

### 3.2.4 Quantitative Berechnung von Verstärkungsfaktoren

Von großem Interesse ist die quantitative Berechnung von Verstärkungsfaktoren. Sie erlaubt die vom Experiment unabhängige Einschätzung einer radikalischen Reaktion, indem sie Verstärkungsfaktoren anhand parametrisierter physikalischer Daten voraussagt. Dieses Modell dient dem Vergleich experimentell ermittelter mit theoretisch berechneten Verstärkungsfaktoren. Es beruht auf einer von PEDERSEN<sup>[54]</sup> weiterentwickelten Form der Radikalpaar-Theorie. PEDERSEN und FREED<sup>[55]</sup> konnten zeigen, daß die Reaktionswahrscheinlichkeit  $F$  eines Radikals durch einen Diffusionsterm  $L$  und einen kernspinabhängigen Term  $F^*$  beschrieben werden kann.  $L$  ist dabei die kernspinunabhängige Wahrscheinlichkeit, daß zwei Radikale durch Diffusion aufeinander treffen und rekombinieren.  $F^*$  ist ein Maß für die kernspinabhängige Singulett-Triplett Mischung und gibt die Wahrscheinlichkeit wieder, mit der sich das jeweilige Radikal bei einer möglichen Rekombination im Singulettzustand befindet. Als Randbedingungen werden die für den CIDNP-Effekt charakteristischen Spinzustände des Radikalvorläufers eingesetzt. Damit erhält man für die Rekombinationswahrscheinlichkeiten in Abhängigkeit der drei möglichen Fälle:

$$F(S) = \Lambda - \frac{\Lambda(1 - \Lambda) \cdot F^*}{1 + F^* \cdot (1 - \Lambda)} \quad (7)$$

$$F(T) = \frac{\Lambda \cdot F^*}{1 + F^* \cdot (1 - \Lambda)} \quad (8)$$

$$F(F) = \frac{1}{2} \Lambda + \frac{\frac{1}{2} \Lambda^2 \cdot F^*}{1 + F^* \cdot (1 - \Lambda)} \quad (9)$$

Unter Verwendung dieser Gleichungen kann der von CLOSS ET AL.<sup>[56]</sup> definierte theoretische Verstärkungsfaktor  $E_{calc}$  wie folgt berechnet werden.

$$E_{calc} = \frac{F(R_1) - F(R_2)}{F(R_1) + F(R_2)} \cdot \frac{2kT}{h\nu} \quad (10)$$

[54] J. B. Pedersen, *J. Chem. Phys.* (1977) **67** 4097.

[55] J. B. Pedersen, J. H. Freed, *J. Chem. Phys.* (1974) **61** 1517.

[56] G. L. Closs, C. E. Doubleday, D. R. Paulson, *J. Am. Chem. Soc.* (1970) **92** 2185.

- mit  $F(R_n)$  : Reaktionswahrscheinlichkeit von Radikal  $R_n$
- $k$  : BOLTZMANN Konstante
- $T$  : Temperatur
- $h$  : PLANCK Konstante
- $n$  : Spektrometerspezifische Resonanzfrequenz des beobachteten Kerns  
(hier für  $^{15}\text{N} = 30,426 \text{ Mhz}$ )

Die für die Berechnung von  $L$  und  $F^*$  notwendige Parametrisierung physikalischer Daten ist bereits für zinn- und kohlenstoffzentrierte Radikale durchgeführt worden<sup>[57,58]</sup>. LEHNIG<sup>[53]</sup> gelang die Übertragung der Parameter auf stickstoffzentrierte Radikale und konnte mit den erhaltenen Verstärkungsfaktoren den radikalischen Mechanismus der Nitrierung von methyl- und methoxysubstituierten Benzolen mit Salpetersäure (3) erklären.

### 3.3 $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektroskopie bei der Untersuchung von Reaktionsmechanismen

Die Aufnahme von  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektren gestaltet sich in vielerlei Hinsicht schwierig. Die natürliche Häufigkeit des Kerns  $^{15}\text{N}$  von 0,3 % macht es erforderlich, ein große Zahl an Spektren zu akkumulieren, um ein adäquates Signal-Rausch-Verhältnis (S/N) zu erhalten. Nachteilig wirken sich auch die Unterschiede in den Relaxationszeiten  $T_1$  der vermessenen Verbindungen aus. Diese können in einem Bereich von 0,3 bis 1000 Sekunden liegen<sup>[59]</sup>. Daraus resultiert je nach Verbindung im Durchschnitt ein Pulsintervall von ca. 10 min. Aus diesem Grunde werden meistens isotonenangereicherte Substanzen verwendet, deren Herstellung allerdings einen zusätzlichen Arbeitsschritt erfordert. Im Falle der hier untersuchten aromatischen Nitroverbindungen tritt ein zusätzliches Problem auf. Es werden veränderliche Substanzgemische untersucht, die während einer Reaktion erst gebildet werden, wobei die Relaxationszeiten  $T_1$  der einzelnen Verbindungen variieren. Zum Teil können auch Intermediate auftreten, die bei der späteren Produktanalyse nicht mehr vorhanden sind. Bei der Verwendung von Standardmessprogrammen und einem Pulsintervall von 10

---

[57] M. Lehnig, W. P. Neumann, J. Sauer, *Tetrahedron Lett.* (1980) **21** 273.

[58] M. Lehnig, *Chem. Phys.* (1981) **54** 323.

[59] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen;  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektroskopie*, Bd. 2, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1992, S. 116.

min. würde die Aufnahme eines Spektrums mit adäquatem S/N-Verhältnis mehrere Stunden in Anspruch nehmen. Gegenüber diesen Nachteilen bietet diese Methode zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen aber klare Vorteile. Zum einen wird durch das Auftreten von CIDNP ein Signal um ein Vielfaches verstärkt, so daß bereits wenige Pulse für ein aussagekräftiges Spektrum ausreichend sind. Zum anderen kann die Intensität eines unverstärkten Signals vernachlässigt werden, weil es unter den gegebenen Bedingungen nicht beobachtbar ist. Weiterhin gestalten sich die Spektren sehr einfach, da keine Signalaufspaltungen durch Spin-Spin Kopplungen mit benachbarten Kernen auftreten. Der Bereich der chemischen Verschiebungen ist charakteristisch für bestimmte Funktionalitäten und deutlich separiert von anderen. Die aufgenommenen Spektren beinhalten somit zwei wesentliche Informationen. Das Auftreten eines CIDNP-Signals ist gleichbedeutend mit der radikalischen Bildung der jeweiligen Nitroverbindung und das S/N-Verhältnis ist proportional zu Größe des CIDNP-Effektes. Alle thermischen Experimente sind daher so ausgelegt, daß die CIDNP-Effekte bei geeigneter Temperatur über mehrere Stunden hinweg andauern und für jedes Spektrum nur ein einzelner 90° Puls erforderlich ist. Damit ist gewährleistet, daß das Zeitintervall zwischen den aufgenommenen Spektren lang gegenüber der  $T_1$  Relaxationszeit des betrachteten  $^{15}\text{N}$  Kerns ist und aufgrund der Isotopenanreicherung und des CIDNP-Effektes ein adäquates S/N-Verhältnis erzielt wird.

Bei den photochemischen Experimenten gestaltet sich die Aufnahme eines aussagekräftigen Spektrums weitaus schwieriger, da hier mehrere Effekte kumulativ wirken. Die Größe des beobachteten CIDNP-Effektes ist direkt proportional zur stationären Konzentration an Radikalpaaren, die durch das eingestrahlte Licht erzeugt werden<sup>[60]</sup>. Damit ist bei photochemischen Reaktionen generell ein geringerer Effekt und damit ein schlechteres S/N-Verhältnis zu erwarten. Zum anderen wird für diese Arbeit ein Argon-CW-Laser verwendet, der mehrere Linien unterschiedlicher Wellenlänge und Intensität emittiert. Die exakte Wellenlänge des Absorptionsmaximums eines CT-Komplexes kann nicht eingestellt werden. Dennoch erfolgt der lichtinduzierte Elektronentransfer vom Aromaten zum Tetranitromethan (**1**). Die Ausbeute an Radikalpaaren ist jedoch geringer. Das kann bis zu einem gewissen Grad durch die Leistung des Lasers kompensiert werden. Des weiteren muß die Dauer der Messung kurz gegenüber der Reaktionszeit sein, damit die Auswertung der CIDNP-Effekte vergleichbare Ergebnisse für die daraus ermittelten Verstärkungsfaktoren liefert. Das Ziel ist also die

---

[60] G. L. Closs, L. E. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* (1969) **91** 4549.

Aufnahme eines Spektrums mit gutem S/N-Verhältnis bei geeigneter Temperatur in möglichst kurzer Zeit und mit wenigen Pulswiederholungen, wobei das System vor jedem Puls im thermodynamischen Gleichgewicht ist. Dazu wird im folgenden ein besonderes Pulsverfahren beschrieben, welches hier Anwendung findet.

### 3.4 Aufnahmeverfahren für photochemische CIDNP-Experimente

Mit Hilfe einer bei ERNST und ANDERSON<sup>[61]</sup> beschriebenen Methode zur Optimierung des S/N-Verhältnisses in Abhängigkeit des Pulswinkels, der Relaxationszeiten  $T_1$  und  $T_2$  sowie des Pulsintervalls  $t$  kann die Meßdauer eines Experimentes bei gleichem Ergebnis erheblich verkürzt werden. Dafür wird der Pulswinkel  $q$  bei bekannter  $T_1$  und Aquisitionszeit  $t$  des betrachteten Kerns abgeschätzt :

$$\cos q = e^{(-t/T_1)} \quad (II)$$

Durch eine Reihe von schnell aufeinanderfolgenden äquidistanten Pulsen ( $q \ll 90^\circ$ ) wird dies erreicht. Im Rahmen dieser Arbeit werden daher  $13^\circ$  Pulse und Pulsintervalle von 5 s anstelle von  $90^\circ$  Pulsen verwendet.

Eine der Randbedingungen der quantitativen Auswertung von CIDNP-Effekten ist, daß die Pulsintervalle  $t$  wesentlich größer sind als  $T_1$  des betrachteten Kerns, damit sich das System vor jedem Puls im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Durch Verwendung von Pulsen mit einem Winkel  $q \ll 90^\circ$ , wobei  $t \gg T_2$  und  $t \ll T_1$  ist, stellt sich bereits nach vier "Dummy Scans" erneut ein thermodynamisches Gleichgewicht ein<sup>[61]</sup>. JONES und STERNLICHT<sup>[62]</sup> haben gezeigt, daß unter diesen Bedingungen in Abhängigkeit des Präzessionswinkels  $h$  des makroskopischen Magnetisierungsvektors nach  $n$  akkumulierten Spektren das maximal erreichbare  $(S/N)_n$  Verhältnis gegeben ist durch :

[61] R. R. Ernst, W. A. Anderson, *Rev. Sci. Instrum.* (1966) **37** 93.

[62] D. E. Jones, H. Sternlicht, *J. Magn. Reson.* (1972) **6** 167.

$$(S/N)_n = \frac{M_0}{N} \left( \frac{T_0}{2T_1} \right)^{1/2} \left\{ \frac{2(1 - e^{(-t/T_1)})}{(T/T_1)(1 + e^{(-t/T_1)})} \right\}^{1/2} \left\{ \frac{e^{(-2t/T_2)} \cdot 2e^{(-t/T_2)} \cosh h - 1}{(1 - e^{(-t/T_2)} \cosh h)^2} \right\}^{1/2} \quad (12)$$

mit  $M_0$  : Gleichgewichtsmagnetisierung in Feldrichtung des äußeren Magnetfeldes  $H_0$   
 $T_0$  : Gesamtdauer des Experimentes  
 $t$  : Aquisitionszeit ( $t \ll T_1$ )  
 $T_1$  : longitudinale Relaxationszeit  
 $T_2$  : transversale Relaxationszeit ( $t \gg T_2$ )  
 $h$  : Präzessionswinkel der effektiven Magnetisierung zwischen zwei Pulsen bedingt durch Abweichungen in  $q$

In allen photochemischen Experimenten ist  $t = 5$  s gesetzt, so daß  $t$  um den Faktor 20 bis 30 größer ist als  $T_1$  und bei durchschnittlichen Linienbreiten von 2 bis 10 Hz in den aufgezeichneten Spektren  $t$  um den Faktor 30 bis 150 größer als  $T_2$  ist. In Gleichung (12) wird allerdings nur ein isolierter Spin bzw. Kern betrachtet. Da die meisten der vermessenen Proben jedoch Substanzgemische enthalten, müssen die  $T_1$  Zeiten der  $^{15}\text{N}$  Kerne jeder einzelnen aromatischen Nitroverbindung berücksichtigt werden. Daher wird eine  $T_1$  abhängige Korrektur aller im Spektrum beobachteter Signalintensitäten  $I$  durchgeführt. Die maximal erreichbare Signalintensität  $I_{\max}$  dieser Verbindung bei gegebenen experimentellen Bedingungen berechnet sich dann wie folgt :

$$I_{\max} = I \frac{\sec \mathbf{b} (1 - (e^{(-t/T_1)} \sin^2 \mathbf{b} + \cos^2 \mathbf{b} \cos \mathbf{q}))}{(1 - e^{(-2t/T_1)})^{1/2} (\sin^2 \mathbf{b} (1 - \cos \mathbf{q})^2 + \sin^2 \mathbf{q})^{1/2}} \quad (13)$$

mit  $\mathbf{b} = 0,5 \cdot \arccos(-e^{(-t/T_1)})$

Der Fehler bei einer derart durchgeführten Intensitätskorrektur liegt bei Einhaltung aller genannten Randbedingungen bei ca. 4 %.

### 3.5 Reproduzierbarkeit der Ergebnisse und Fehlerbetrachtung

Das S/N-Verhältnis bei den im NMR-Spektrometer durchgeführten photochemischen Reaktionen ist grundsätzlich schlechter, als das bei vergleichbaren thermischen Reaktionen, obwohl die unter Kapitel 3.4 beschriebene Pulstechnik verwendet wird. Damit werden die relativen Fehler bei der Auswertung der CIDNP-Effekte im Vergleich zu thermischen Reaktionen erheblich größer. Aus diesem Grund soll der Meßfehler an einer photochemischen Reaktion exemplarisch untersucht werden. Es ist davon auszugehen, daß alle photochemischen Reaktionen unter gleichen Bedingungen durchgeführt werden, so daß systematische Fehler bei der Aufnahme von Spektren eine untergeordnete Rolle spielen. Die Zuverlässigkeit der Messergebnisse hängt dann nur noch von den Eigenschaften und dem chemischen Verhalten des untersuchten Systems ab. Zur Überprüfung wird ein Langzeitbestrahlungsversuch mit Phenol (**4**) und T<sup>15</sup>NM (**1**), im Verhältnis 1:1, in Acetonitril (**2**) bei -20°C durchgeführt. Für die beiden Nitroprodukte, 2-Nitrophenol (**5**) und 4-Nitrophenol (**6**), werden dabei Emissionssignale beobachtet. Während der Bestrahlung werden sieben 30-fach akkumulierte Spektren aufgezeichnet. Zwischen den einzelnen Spektren befinden sich Relaxationsphasen, in denen die Probe jedoch weiterhin bestrahlt wird. Das Experiment gibt bei einer genügend langsamen Reaktion, wie dieser, die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wieder. Eine Signalabschwächung durch die in Absorption auftretenden Produktsignale kann hier vernachlässigt werden. Die gemessenen S/N-Verhältnisse der CIDNP-Effekte sind in Abbildung (11) zusammengefaßt:



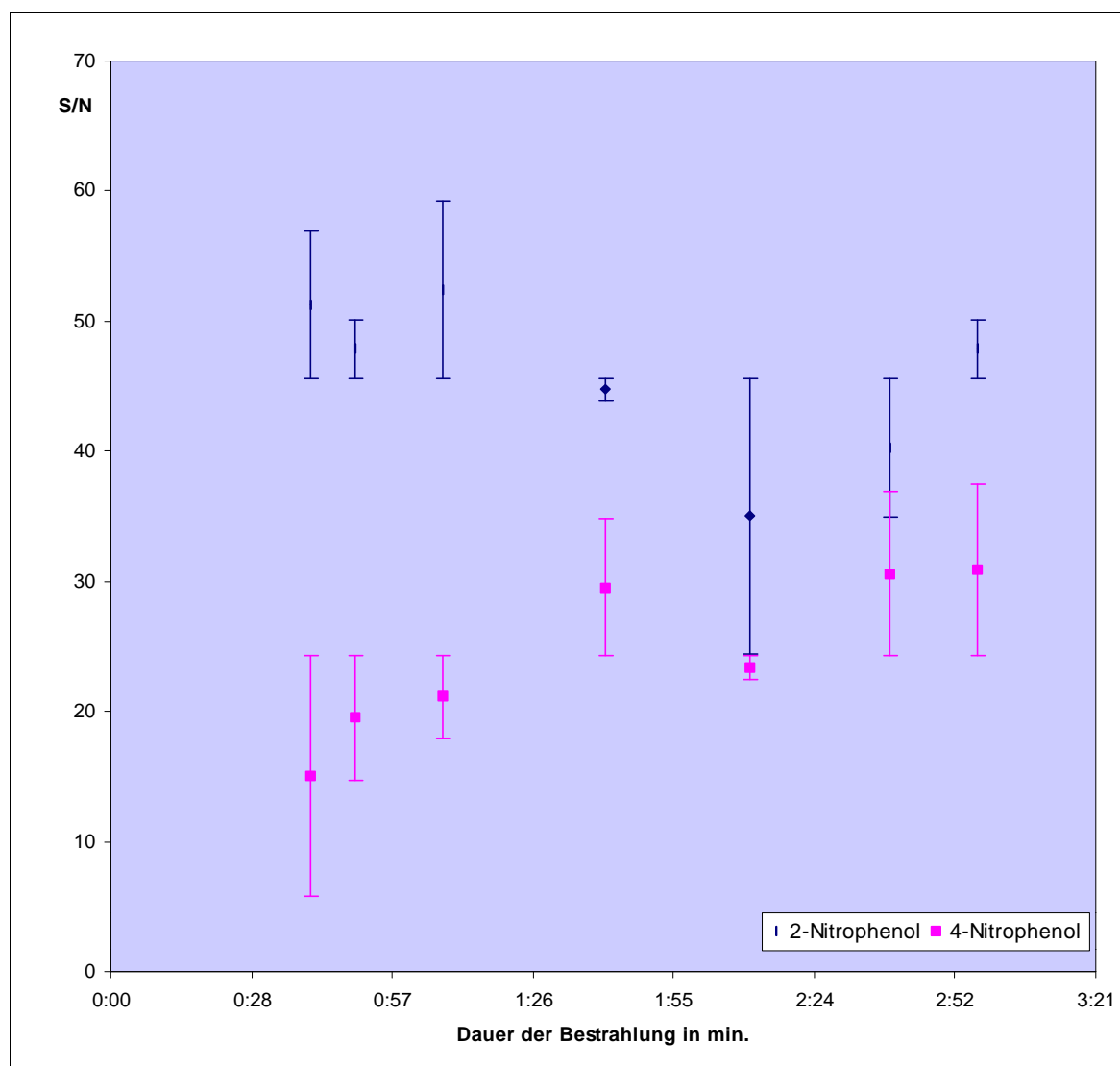


Abbildung (11) - Bestrahlung von Phenol (4) mit  $T^{15}NM$  (1) in Acetonitril (2) bei  $T = 253 K$

Sowohl für 2-Nitrophenol (5) als auch für 4-Nitrophenol (6) ist eine große Streuung der gemessenen S/N-Verhältnisse zu beobachten. Die Standardabweichung liegt in beiden Fällen bei 2,5. Daraus ergibt sich ein relativer Fehler von 14 % für 2-Nitrophenol (5) und von 25 % für 4-Nitrophenol (6). Es ist aber kein merklicher Abfall des S/N-Verhältnisses während der Bestrahlungsdauer zu verzeichnen, wie es im Falle eines schnellen Verbrauchs der Edukte und der Signalabschwächung durch Produktbildung zu erwarten wäre. Damit kann die Reproduzierbarkeit der Experimente bei fortwährender Bestrahlung gewährleistet und eine Fehlergrenze zur quantitativen Auswertung der CIDNP-Effekte festgelegt werden. In dieser Arbeit werden daher nur Signale mit einem S/N-Verhältnis  $> 20$  (relativer Fehler  $< 30$  %) bei der quantitativen Auswertung berücksichtigt.

### 3.6 Nitrierung von Phenolen

Der Mechanismus der Nitrierung über radikalische Zwischenstufen hängt unmittelbar vom Redoxpotential der aromatischen Verbindung und des Nitrierungsreagenzes ab (vgl. Kapitel 3.1). In organischen Lösungsmitteln sind Phenole leicht unter Deprotonierung zum Phenoxyradikal oxidierbar<sup>[63]</sup>. Nitrierungsreagenzien wie Salpetersäure (**3**), Stickstoffdioxid (**7**) oder<sup>[64]</sup> Tetranitromethan (**1**) wirken als Oxidationsmittel gegenüber Phenolen. Daraus ist zu schließen, daß Phenole nach einem radikalischen Mechanismus nitriert werden sollten, wobei intermediär ein Phenoxyradikal gebildet wird. Anhand von <sup>15</sup>N-CIDNP-Experimenten soll der Nachweis dafür erbracht werden. Durch gezielte Blockierung der *ortho* bzw. *meta* Positionen der Phenole wird der Einfluß von Substituenten auf die Produktverteilung und die Regioselektivität der radikalischen Nitrierung untersucht.

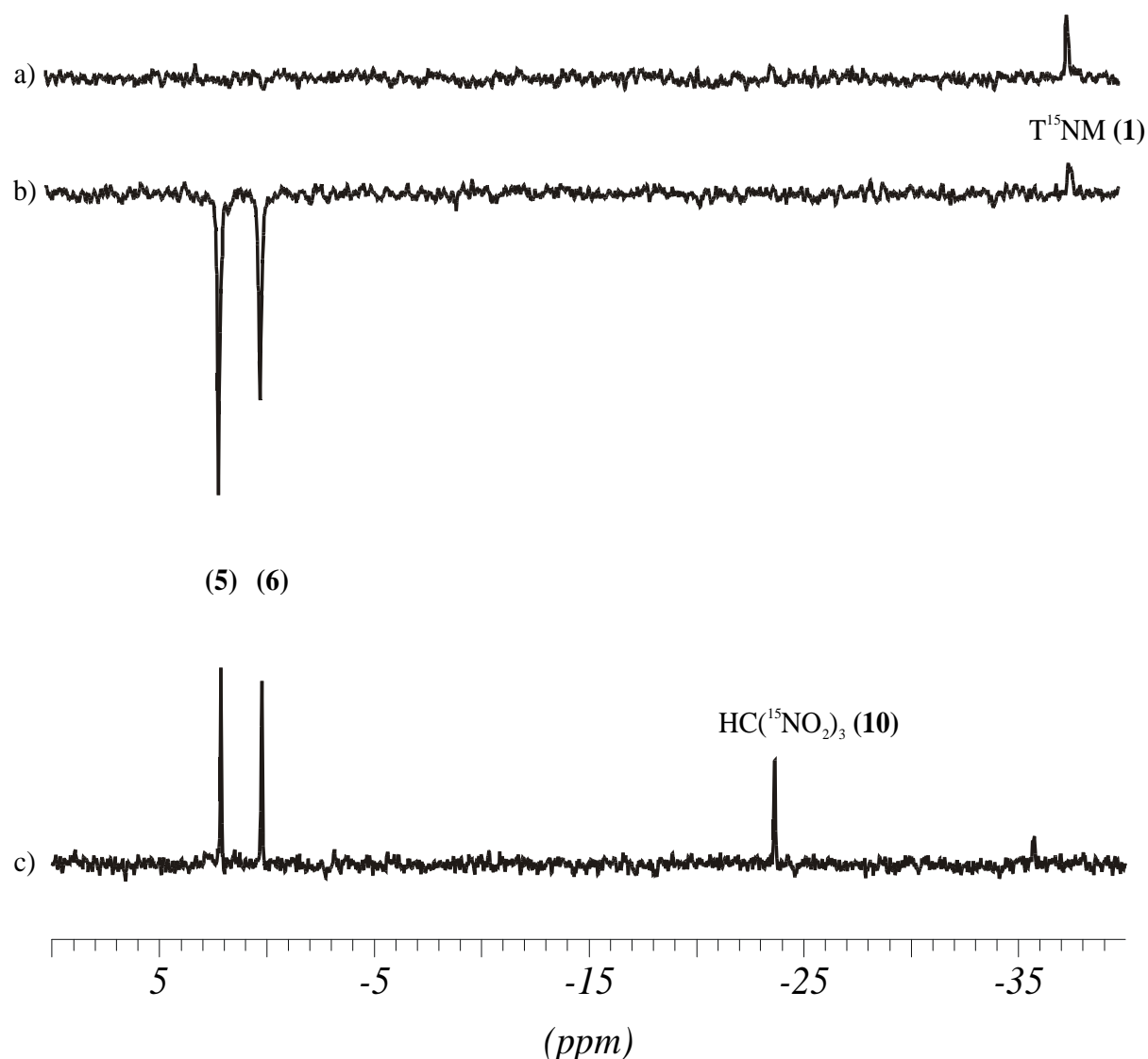
#### 3.6.1 Nitrierung von Phenol

Zunächst wird die Nitrierung exemplarisch am unsubstituierten Phenol (**4**) durchgeführt, um die optimalen Reaktionsbedingungen für alle weiteren Versuche zu finden. Bei der photochemischen Nitrierung von Phenol (**4**) mit T<sup>15</sup>NM (**1**) werden die Reaktanden jeweils stöchiometrisch eingesetzt und die Temperatur bzw. das Lösungsmittel variiert. Zunächst wird ein Bestrahlungsversuch im NMR Spektrometer bei Raumtemperatur durchgeführt (vgl. Kap. 5.1.1). Als Lösungsmittel wird Acetonitril (**2**) eingesetzt. Abbildung (12) zeigt die <sup>15</sup>N-NMR-Spektren vor, während und nach der Bestrahlung.

---

[63] R. G. Coombes, A. W. Diggle, S. P. Kempell, *Tetrahedron Lett.* (1994) **35** 6373.

[64] M. P. Hartshorn, *Acta Chem. Scand.* (1998) **52** 2.



**Abbildung (12)** -  $^{15}\text{N}$ -NMR Spektren bei der photochemischen Nitrierung von Phenol (**4**) mit  $T^{15}\text{NM}$  (**1**) in Acetonitril (**2**) bei 293 K; a) vor, b) während und c) nach der Bestrahlung

Die Signale der Produkte, 2-Nitrophenol (**5**) und 4-Nitrophenol (**6**), zeigen CIDNP und werden in Emission beobachtet (Abbildung 12 b). Die Signale des  $T^{15}\text{NM}$  (**1**) und des bei der Reaktion gebildeten Nitroforms (**10**) zeigen kein CIDNP. Die Bestrahlung erfolgt bis keine CIDNP-Effekte mehr zu beobachten sind. Das ist nach 76 min. der Fall. Die Relaxationszeiten  $T_1$  der Produkte werden direkt aus der Reaktionslösung bestimmt und ergeben sich für 2-Nitrophenol (**5**) zu 180 s und für 4-Nitrophenol (**6**) zu 120 s. Die Wiederholung des Experimentes bei einer Temperatur von 253 K zeigt identische Signale mit etwa 50 % geringerer Intensität, wobei sich die Bestrahlungsdauer bis zum Verschwinden der CIDNP-Signale auf 156 min. verlängert. Die Variation des Lösungsmittels durch

Zugabe von 8 % Ethanol (**11**), nach einer von BUTTS ET AL.<sup>[65]</sup> beschriebenen Methode, soll intermediär gebildete Produkte sichtbar machen. Bei der Nitrierung aktivierter Aromaten wurden dort intermediär gebildete trinitromethylsubstituierte Aromaten<sup>[66]</sup> beobachtet. Diese werden durch einen nukleophilen Angriff des Trinitromethanidions (**12**) auf den Aromaten gebildet. Ein Versuch unter denselben Bedingungen führt jedoch zur Auslöschung aller CIDNP-Effekte. Die Geschwindigkeit der Reaktion nimmt unter diesen Bedingungen drastisch ab. Nach einer Bestrahlungsdauer von 15 min. ist nur 1 % (15 % ohne Ethanolzusatz) des T<sup>15</sup>NM (**1**) zu den oben beschriebenen Produkten umgesetzt. Produkte der Trinitromethylierung oder Benzoessäurederivate, die durch Hydrolyse der Trinitromethylgruppe entstehen können, werden nicht beobachtet<sup>[66]</sup>. Die Relaxationszeiten  $T_1$  verlängern sich in diesem Lösungsmittelsystem um ca. 10-20 %. Als Hauptursache für den Verlust der CIDNP-Effekte ist die Verschiebung des Absorptionsmaximums der Probe von ursprünglich 463 nm auf 383 nm zu werten. Damit liegt die Bande des *charge transfer* Komplexes außerhalb des effektiven Bestrahlungsbereichs des verwendeten Lasers.

Der Reaktionsverlauf wird in allen drei Fällen als Indiz für die eingangs vermutete Bildung eines Phenoxyradikals gewertet. An dieser Stelle ist die Adduktbildung des Trinitromethanidions (**12**) mit einem Neutralradikal offenbar nicht begünstigt, so daß die direkte Rekombination des Phenoxyradikals mit NO<sub>2</sub> (**7**) zu den Produkten 2-Nitrophenol (**5**) und 4-Nitrophenol (**6**) führt. In allen Fällen ergibt sich ein Produktverhältnis von 1,1:1, wie es bei SELTZER ET AL.<sup>[67]</sup> (1,4:1) und SRAUP und BEIFUSS<sup>[68]</sup> (1,1:1) beschrieben ist. Ein Bestrahlungsversuch mit 2-Nitrophenol (**5**) zeigt, daß Mehrfachnitrierung zum 2,6-Dinitrophenol (**13**), 2,4-Dinitrophenol (**14**) oder 2,5-Dinitrophenol (**18**) wegen der geringen Reaktivität der Mononitroverbindungen nicht relevant sind. Hier wird eine Probe mit 2-Nitrophenol (**5**) in Dichlormethan (**15**) für 100 h bestrahlt, wobei ein Gesamtumsatz von 51 % erreicht wird. Vergleichend konnten LEHNIG und SCHÜRMAN<sup>[52]</sup> anhand von <sup>15</sup>N-CIDNP-Untersuchungen zeigen, daß sowohl die Reaktion mit Salpetersäure (**3**) als auch mit salpetriger Säure (**8**) in Acetonitril (**2**) und verdünnter Essigsäure (**9**) radikalisch verlaufen. Diese

---

[65] C. P. Butts, L. Ebersson, M. P. Hartshorn, O. Persson, *Acta Chem. Scand.* (1997) **51** 718.

[66] L. Ebersson, M. P. Hartshorn, F. Radner, J. O. Svensson, *Acta Chem. Scand.* (1996) **50** 885.

[67] S. Seltzer, E. Lam, L. Packer, *J. Am. Chem. Soc.* (1982) **104** 6470.

[68] P. Sraup, W. Beifuss, *Chem. Ber.* (1927) **60** 1077.

ursprünglich von HOFMANN<sup>[69]</sup> untersuchte Reaktion liefert ebenfalls 2-Nitrophenol (**5**) und 4-Nitrophenol (**6**) im Verhältnis 1,1:1. Qualitative <sup>15</sup>N-CIDNP-Untersuchungen der Nitrierung von Phenol (**4**) mit 4-Methyl-4-nitro-2,3,5,6-tetrabromcyclohexa-2,5-dienon (**16**) in Diethylether (**17**) sind auch bei COOMBES und RIDD<sup>[70]</sup> beschrieben, wobei (**5**) und (**6**) ebenfalls im Verhältnis 1,1:1 gebildet werden. Es ist naheliegend anzunehmen, daß die photochemische und die thermischen Reaktionen denselben Mechanismus haben. Die Berechnung der Verstärkungsfaktoren als Maß des radikalischen Charakters der Reaktion wird daher im folgenden für den thermischen und photochemischen Fall durchgeführt. Die Anwendung der 1. KAPTEINSchen Regel<sup>[43]</sup> auf die beobachteten Signale von (**5**) und (**6**) liefert die Spinnultiplizität des Vorläufers. Die Bildung der Nitroprodukte unterliegt dem "cage" Fall, und diese sind daher durch Rekombination von F-Paaren entstanden. Die theoretischen Verstärkungsfaktoren berechnen sich dann nach den Gleichungen (**8**) und (**10**). Eine Übersicht der theoretisch und praktisch ermittelten Verstärkungsfaktoren ist in Tabelle (1) gegeben.

**Tabelle (1)** - Verstärkungsfaktoren der photochemischen Nitrierung von Phenol (**4**) mit <sup>15</sup>NM (**1**)

Lösungsmittel	<i>T</i> / K	<i>t<sub>r</sub></i> / s	Produkt	<i>I</i>	<i>I</i> <sub>0</sub>	<i>E<sub>exp</sub></i>	<i>E<sub>calc</sub></i>
Acetonitril ( <b>2</b> )	293	4560	2-Nitrophenol ( <b>5</b> )	-136	4,8	-724	-1235
			4-Nitrophenol ( <b>6</b> )	-92	4,0	-874	
Acetonitril ( <b>2</b> )	253	9360	2-Nitrophenol ( <b>5</b> )	-36	3,6	-514	-1066
			4-Nitrophenol ( <b>6</b> )	-22	2,8	-624	
Acetonitril ( <b>2</b> ) + 8 % Ethanol ( <b>11</b> )	293	900	2-Nitrophenol ( <b>5</b> )	-	-	-	-
			4-Nitrophenol ( <b>6</b> )	-	-	-	

Die experimentell ermittelten Verstärkungsfaktoren stimmen im Rahmen der in Kapitel 3.5 ermittelten Abweichung von 30 % mit den theoretischen überein. Bei Temperaturen, nahe am Gefrierpunkt des Lösungsmittels, ist die Abweichung von den theoretisch berechneten Werten mit 52 % jedoch sehr groß. Die bei 293 K in Acetonitril (**2**) von LEHNIG und SCHÜRMAN<sup>[52]</sup> durchgeführte Nitrierung mit Salpetersäure (**3**) liefert Verstärkungsfaktoren für 2-Nitrophenol (**5**) von *E<sub>exp</sub>* = -750 und für 4-

[69] A. W. Hofmann, *Ann. Chem. Pharm.* (1850) **75** 356.

[70] R. G. Coombes, J. H. Ridd, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1992) 174.

Nitrophenol (**6**) von  $E_{exp} = -980$ . Diese stimmen mit einer Abweichung von maximal 10 % mit denen der photochemischen Reaktion überein. Weiterhin kann gezeigt werden, daß bei der Verwendung von salpetriger Säure (**8**) in Essigsäure (**9**) die Produkte, 2-Nitrophenol (**5**) und 4-Nitrophenol (**6**), auf dieselbe Weise, aber auch zahlreiche unidentifizierte Nebenprodukte, gebildet werden<sup>[27]</sup>. Auffällig ist auch, daß sowohl bei den thermischen als auch bei den photochemischen Reaktionen kein 3-Nitrophenol (**19**) gebildet wird. Das läßt sich anhand von MNDO Rechnungen für das Phenoxyradikal und der dabei ermittelten Spindichteverteilung erklären. Die positiven Spindichten sind in Abbildung (13) dargestellt.

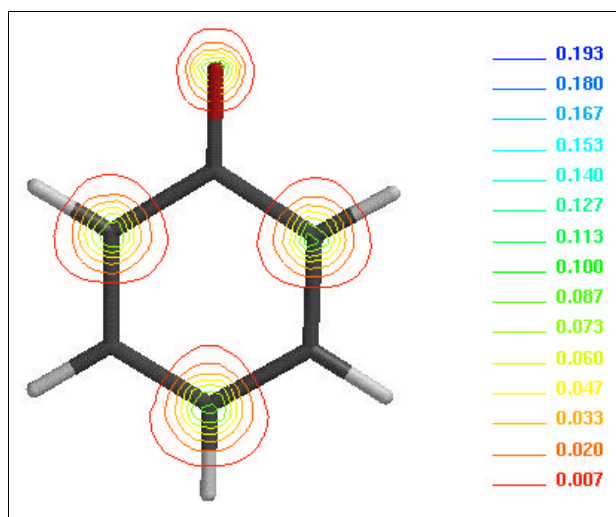


Abbildung (13) - Positive Spindichteverteilung im Phenoxyradikal

Da die Reaktion diffusionskontrolliert abläuft und die Rekombination aus F-Paaren erfolgt, sind nur Zentren mit großer Spindichte für einen radikalischen Angriff von  $\text{NO}_2$  (**7**) relevant, so daß die *ortho* und *para* Positionen des Phenoxyradikals substituiert werden. Damit ist gezeigt, daß sowohl die photochemische als auch die thermische Nitrierung von Phenol (**4**) radikalisch verläuft. Der folgende allgemeine Mechanismus wird daher angenommen.

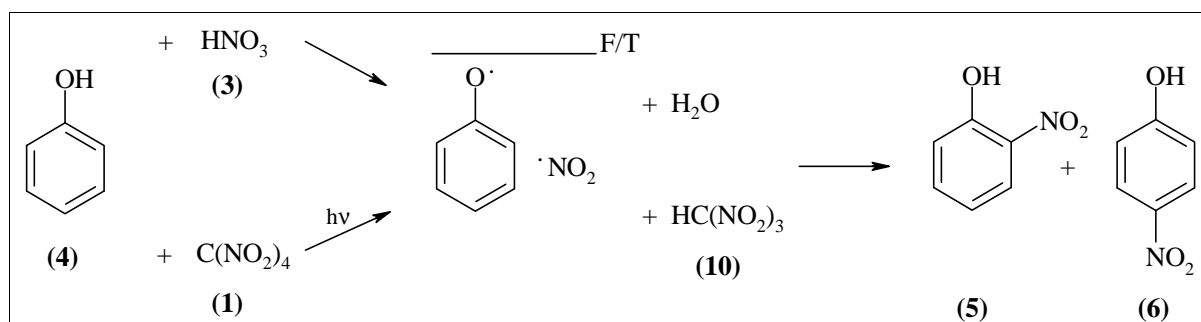
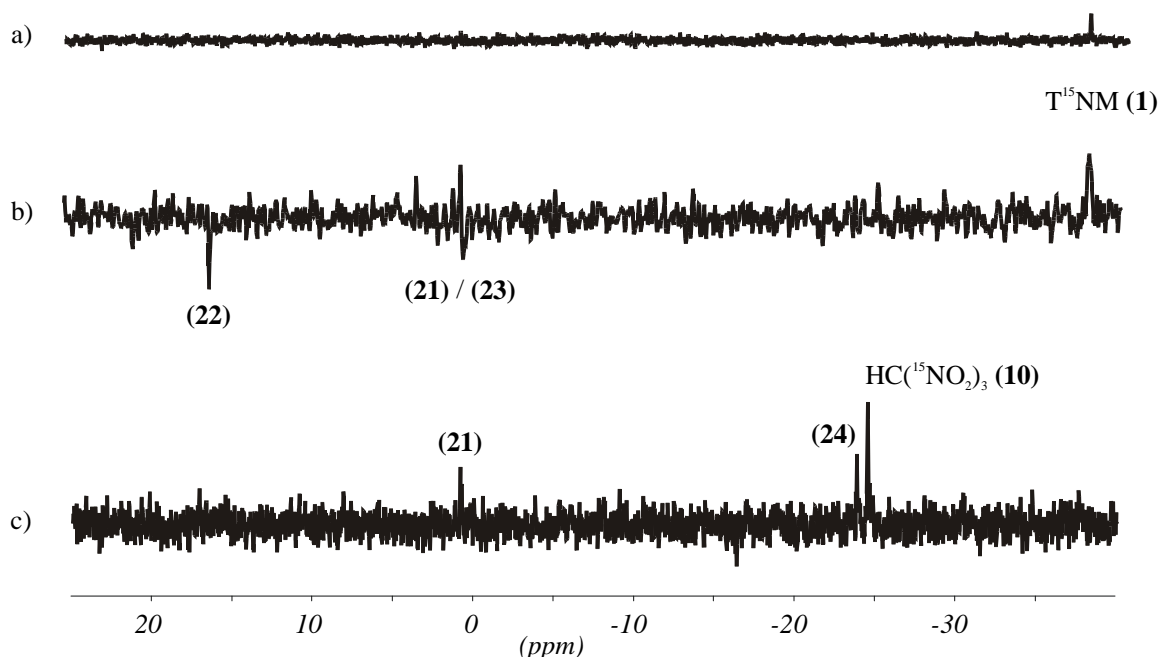


Abbildung (14) - Mechanismus der Nitrierung von Phenol (4)

Um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, werden anhand der durchgeführten Versuche die Reaktionsbedingungen für die folgenden Experimente festgelegt. Alle photochemischen Experimente werden bei 293 K in Acetonitril (2) bei gleicher Leistung des Lasers durchgeführt. Die thermischen Experimente werden bei 253 K in Acetonitril (2) durchgeführt.

### 3.6.2 Nitrierung von 2,6-Dimethylphenol

Im Vergleich zum Phenol (4) sind die *ortho* Positionen des 2,6-Dimethylphenols (20) durch Methylgruppen blockiert, so daß als Produkt nur das 2,6-Dimethyl-4-nitrophenol (21) zu erwarten ist. (20) wird in Acetonitril (2) photochemisch mit T<sup>15</sup>NM (1) und thermisch mit Salpetersäure (3) nitriert. Die Bestrahlung wird bei 293 K durchgeführt und die aufgenommenen <sup>15</sup>N-NMR-Spektren sind in Abbildung (15) dargestellt.



**Abbildung (15)** -  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektren bei der photochemischen Nitrierung von 2,6-Dimethylphenol (**20**); a) vor, b) während, c) nach abgeschlossener Bestrahlung

Während der Reaktion zeigen die Signale des 2,6-Dimethyl-2-nitrocyclohexa-3,5-dienons (**22**) und des 2,6-Dimethyl-4-nitrophenols (**21**) bzw. des 2,6-Dimethyl-4-nitrocyclohexa-2,5-dienons (**23**) CIDNP-Effekte. Das Signal von (**22**) wird in Emission und das von (**21**) bzw. (**23**) sowohl in Emission als auch in überhöhter Absorption beobachtet, was zu einer Auslöschung führt. Im Produktspektrum sind die Signale des 2,6-Dimethyl-4-nitrophenols (**21**), des Nitroforms (**10**) und des als 2,6-Dimethyl-2/4-trinitromethylphenol (**24**) identifizierten Produkts zu beobachten. Da nicht geklärt werden kann, ob sich die Trinitromethylgruppe an der C2- oder C4-Position befindet, wird die Schreibweise 2/4 verwendet (s. u.).

Das 2,6-Dimethyl-4-nitrophenol (**21**) ist das Hauptprodukt der Reaktion, welches auf zwei unterschiedlichen Wegen gebildet wird.



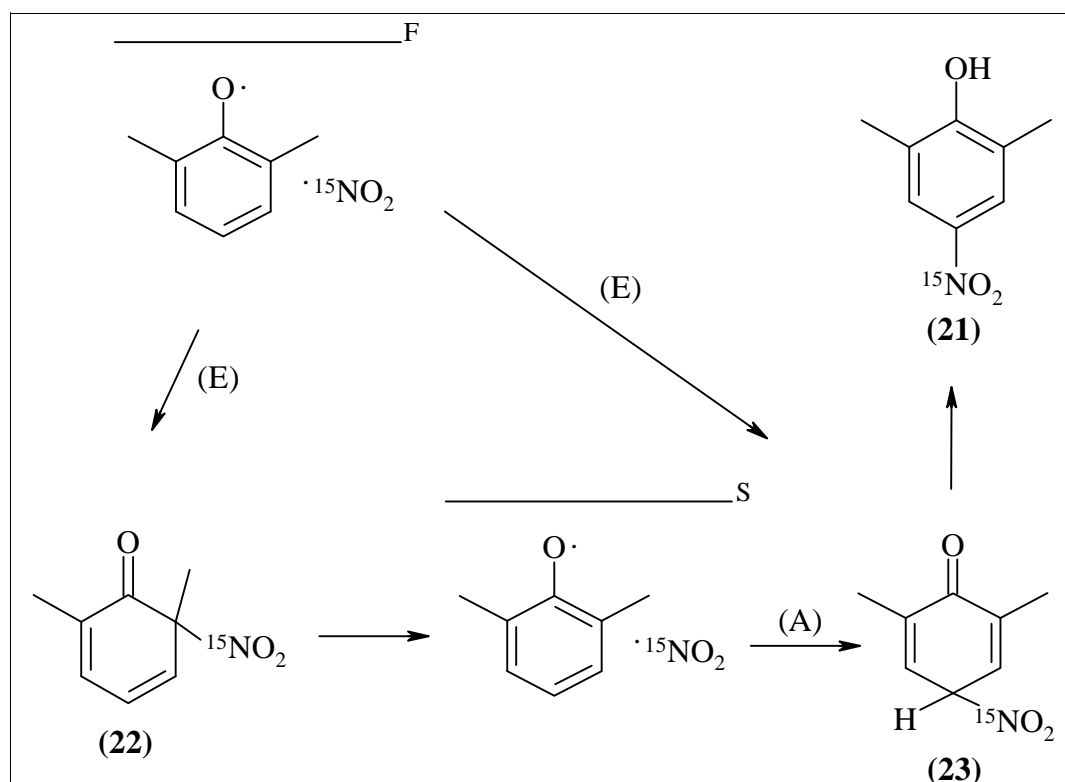


Abbildung (16) - Bildung des ipso Intermediats (22) und Umlagerung zum Dienon (23)

Durch direkte Rekombination des bei der Reaktion gebildeten 2,6-Dimethylphenoxyradikals mit  $\text{NO}_2$  (7) entsteht das 2,6-Dimethyl-2-nitrocyclohexa-3,5-dienon (22) und das 2,6-Dimethyl-4-nitrocyclohexa-2,5-dienon (23). Die Signale dieser beiden Produkte sind nach der 1. KAPTEINSchen Regel<sup>[43]</sup> in Emission zu sehen. Durch die anschließende Rearomatisierung von (23) wird die Polarisation in das 2,6-Dimethyl-4-nitrophenol (21) übertragen. Das 2,6-Dimethyl-2-nitrocyclohexa-3,5-dienon (22) kann aufgrund der Methylgruppe an der C2-Position nicht direkt rearomatisiert werden. Durch Homolyse der C-N Bindung an der C2-Position und Rekombination des resultierenden Singulett-Radikalpaares an der C4-Position wird das 2,6-Dimethyl-4-nitrocyclohexa-2,5-dienon (23) gebildet, welches zum 2,6-Dimethyl-4-nitrophenol (21) rearomatisiert wird. Nach der 1. KAPTEINSchen Regel<sup>[43]</sup> ist für diese Reaktion das Signal von (23) bzw. (21) in überhöhter Absorption zu beobachten. Die auf den beiden Reaktionswegen erzeugten unterschiedlichen Polarisationen führen daher zur Auslöschung des CIDNP-Signals von (23) bzw. (21).

Untersuchungen zur Nitrierung methylsubstituierter Aromaten mit Salpetersäure (**3**) sind bei RIDD ET AL.<sup>[71,72]</sup> und CROSS ET AL.<sup>[73]</sup> beschrieben. Diese führen zu analogen Intermediaten mit *ipso* Substitution an der C2-Methylgruppe. RIDD ET AL.<sup>[74]</sup> konnten am 2-Methylphenol (**25**) anhand von <sup>15</sup>N-CIDNP-Untersuchungen zeigen, daß die Umlagerung des 2-Methyl-2-nitrocyclohexa-3,5-dienons (**26**) radikalisch zum 2-Methyl-6-nitrophenol (**27**) verläuft und wie hier beobachtet ein überhöhtes Absorptionssignal erzeugt. Ist die C6-Position blockiert, so erfolgt die Umlagerung zur C4-Position<sup>[75]</sup>.

Bei der Nitrierung des 4-Methylphenols ist die *para* Position blockiert, wobei ALI ET AL.<sup>[76]</sup> anhand von <sup>13</sup>C-CIDNP-Untersuchungen zeigen konnten, daß die Umlagerung hier in umgekehrter Richtung zur C2-Position erfolgt. Kinetische Untersuchungen zu dieser Reaktion sind bei COOMBES ET AL.<sup>[77,78]</sup> beschrieben.

Die Trinitromethylierung ist beim Phenol (**4**) bereits erwähnt worden. Durch einen nukleophilen Angriff des Trinitromethanidions (**12**) auf die C2- bzw. C4-Position des 2,6-Dimethylphenoxyradikals wird das 2,6-Dimethyl-2/4-trinitromethylphenol (**24**) gebildet. Dabei werden keine CIDNP-Effekte für (**24**) beobachtet. In mehreren unbekanntem Folgereaktionen zerfällt das 2,6-Dimethyl-4-trinitromethylphenol (**24**) unter anderem zum 2,6-Dimethyl-4-nitrophenol (**21**). Die Bildung und die Folgereaktionen des 2,6-Dimethyl-4-trinitromethylphenols (**24**) sind aber von geringer Bedeutung bei dieser Reaktion. EBERSON ET AL.<sup>[79,80]</sup> haben für methyl- und unsubstituierte Aromaten formal 1,2- oder 1,4-Addition von TNM (**1**) gefunden. Dabei werden intermediär 1-Nitro-4-trinitromethylcyclohexa-2,5-diene bzw. 1-Nitro-2-trinitromethylcyclohexa-3,5-diene gebildet, die rasch unter Abspaltung von HNO<sub>2</sub> (**8**) zum trinitromethylsubstituierten Aromaten abreagieren.

---

[71] J. H. Ridd, S. Trevellick, J. P. B. Sandall, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1992) 1535.

[72] C. E. Barnes, P. C. Myhre, *J. Am. Chem. Soc.* (1978) 973.

[73] G. G. Cross, A. Fischer, G. N. Henderson, T. A. Smyth, *Can. J. Chem.* (1984) **62** 1446.

[74] J. H. Ridd, S. Trevellick, J. P. B. Sandall, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1993) 1073.

[75] A. H. Clemens, J. H. Ridd, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1984) 1667.

[76] M. Ali, J. H. Ridd, J. P. B. Sandall, S. Trevellick, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1987) 1168.

[77] R. G. Coombes, A. W. Diggle, S. P. Kempell, *Tetrahedron Lett.* (1986) **27** 2037.

[78] R. G. Coombes, A. W. Diggle, S. P. Kempell, *Tetrahedron Lett.* (1993) **34** 8557.

[79] L. Ebersson, M. P. Hartshorn, F. Radner, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1992) 1793.

[80] L. Ebersson, M. P. Hartshorn, F. Radner, W. T. Robinson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1992) 566.

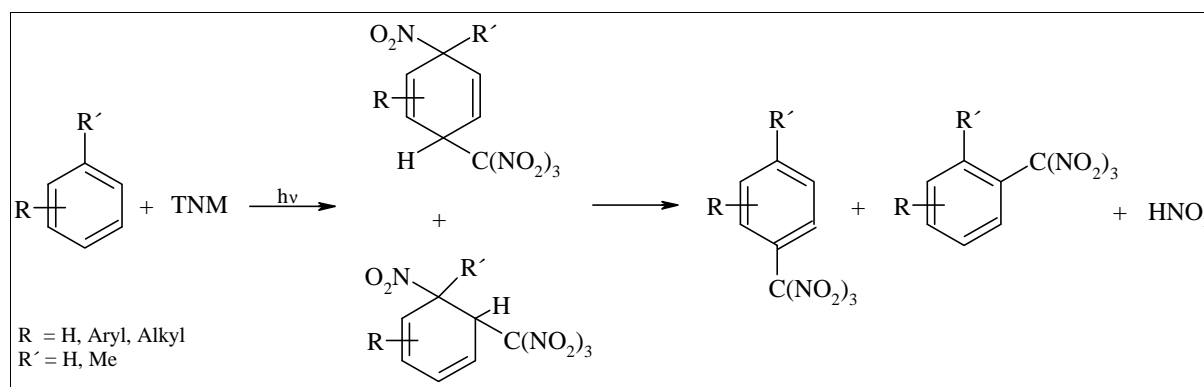


Abbildung (17) - Formale 1,2- bzw. 1,4-Addition von TNM (1)

Durch radikalischen Zerfall von 2,6-Dimethyl-2/4-trinitromethylphenol (**24**) wird das 2,6-Dimethyl-4-nitrophenol (**21**) gebildet. Deutlicher ist dieser Effekt bei den Anisolen zu erkennen. Daher ist eine detaillierte Diskussion in Kapitel 3.7.1 gegeben.

Das *ortho* / *para* Verhältnis sollte daher ungefähr eins sein, was auf eine zum Phenol (**4**) analoge Regioselektivität schließen läßt. Das kann durch MNDO Rechnungen bestätigt werden. Die positive Spindichteverteilung des 2,6-Dimethylphenoxyradikals ist in Abbildung (18) dargestellt.

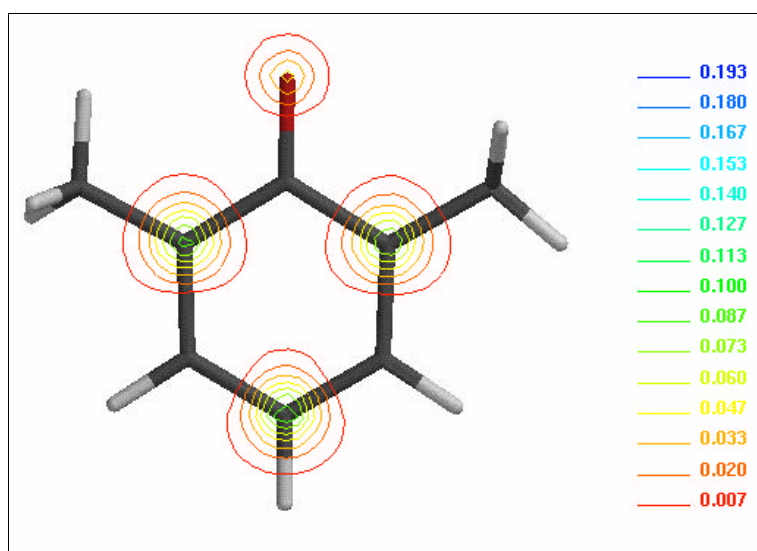


Abbildung (18) - Positive Spindichteverteilung im 2,6-Dimethylphenoxyradikal

Die Analyse der nach der Reaktion erhaltenen Produkte zeigt, daß neben dem 2,6-Dimethyl-4-nitrophenol (**21**) (48 %) als Hauptprodukt auch 33 % 2,6-Dimethyl-*p*-benzoquinon (**28**) und 15 %

2,2',6,6'-Tetramethyldiphenochinon (**29**) entstanden sind. Die Bildung von (**28**) entspricht einer Oxidation, wobei der genaue Mechanismus unbekannt ist<sup>[81,82]</sup>. Möglicherweise führt auch die Zersetzung eines Teils des 2,6-Dimethyl-4-trinitromethylphenols (**24**) zum 2,6-Dimethyl-*p*-benzochinon (**28**). Das 2,2',6,6'-Tetramethyldiphenochinon (**29**) fällt während der Reaktion als roter Feststoff aus und wird durch Rekombination zweier 2,6-Dimethylphenoxyradikale erzeugt<sup>[83]</sup>. Abbildung (15) zeigt den vollständigen Mechanismus.

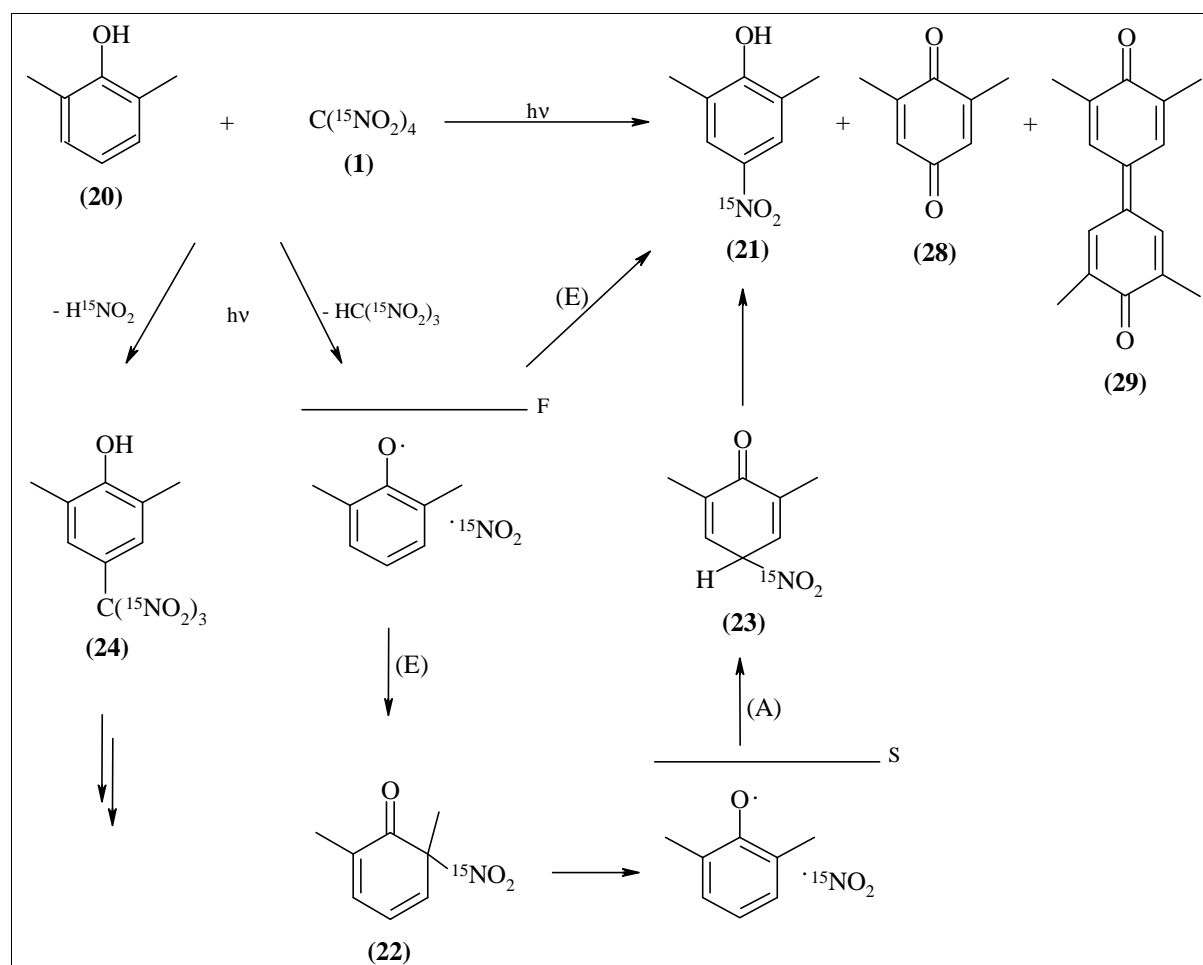


Abbildung (19) - Mechanismus der photochemischen Nitrierung von 2,6-Dimethylphenol (**20**)

Die Bestimmung von Verstärkungsfaktoren ist wegen des schlechten S/N-Verhältnisses und der Auslöschung des Signals von 2,6-Dimethyl-4-nitrophenol (**21**) nicht möglich.

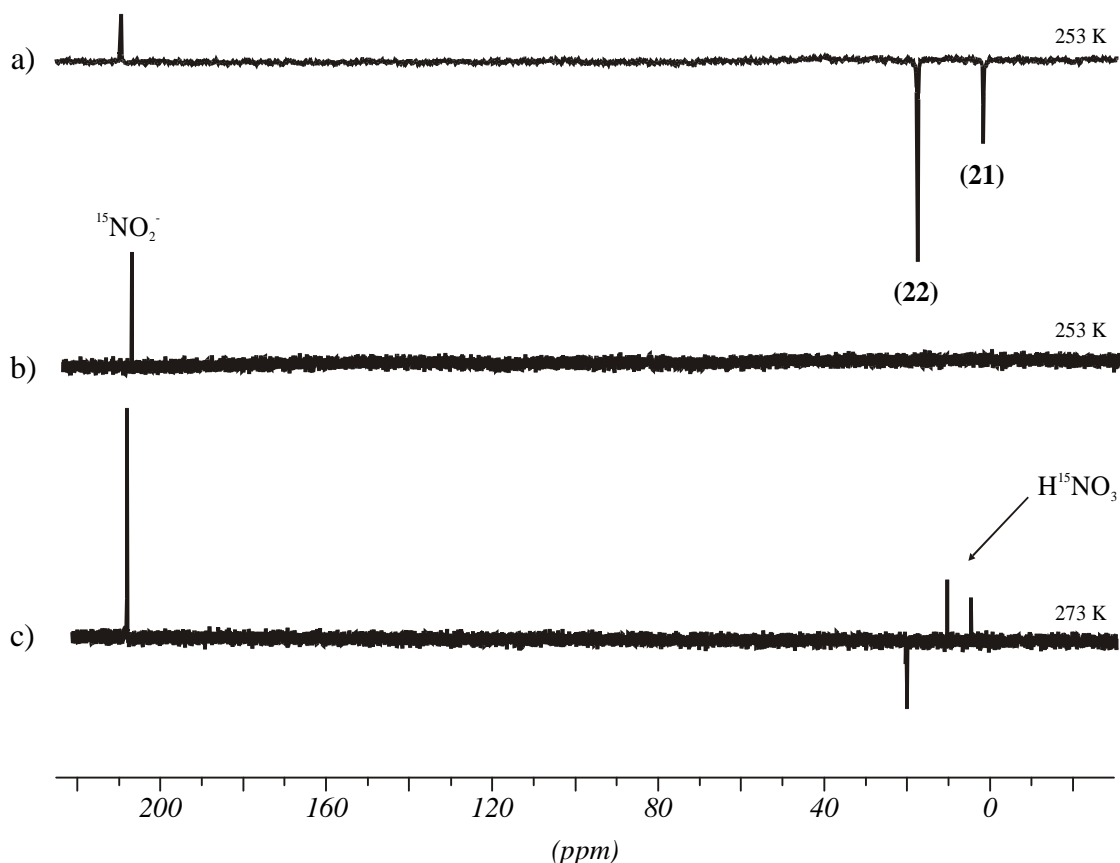
Die thermische Nitrierung von 2,6-Dimethylphenol (**20**) in Acetonitril (**2**) mit Salpetersäure (**3**) wird

[81] D. S. Tarbell, *J. Org. Chem.* (1942) **7** 251.

[82] E. F. Zwicker, L. I. Grossweiner, *J. Phys. Chem.* (1963) **67** 549.

[83] I. H. Leaver, *Aust. J. Chem.* (1971) **24** 891.

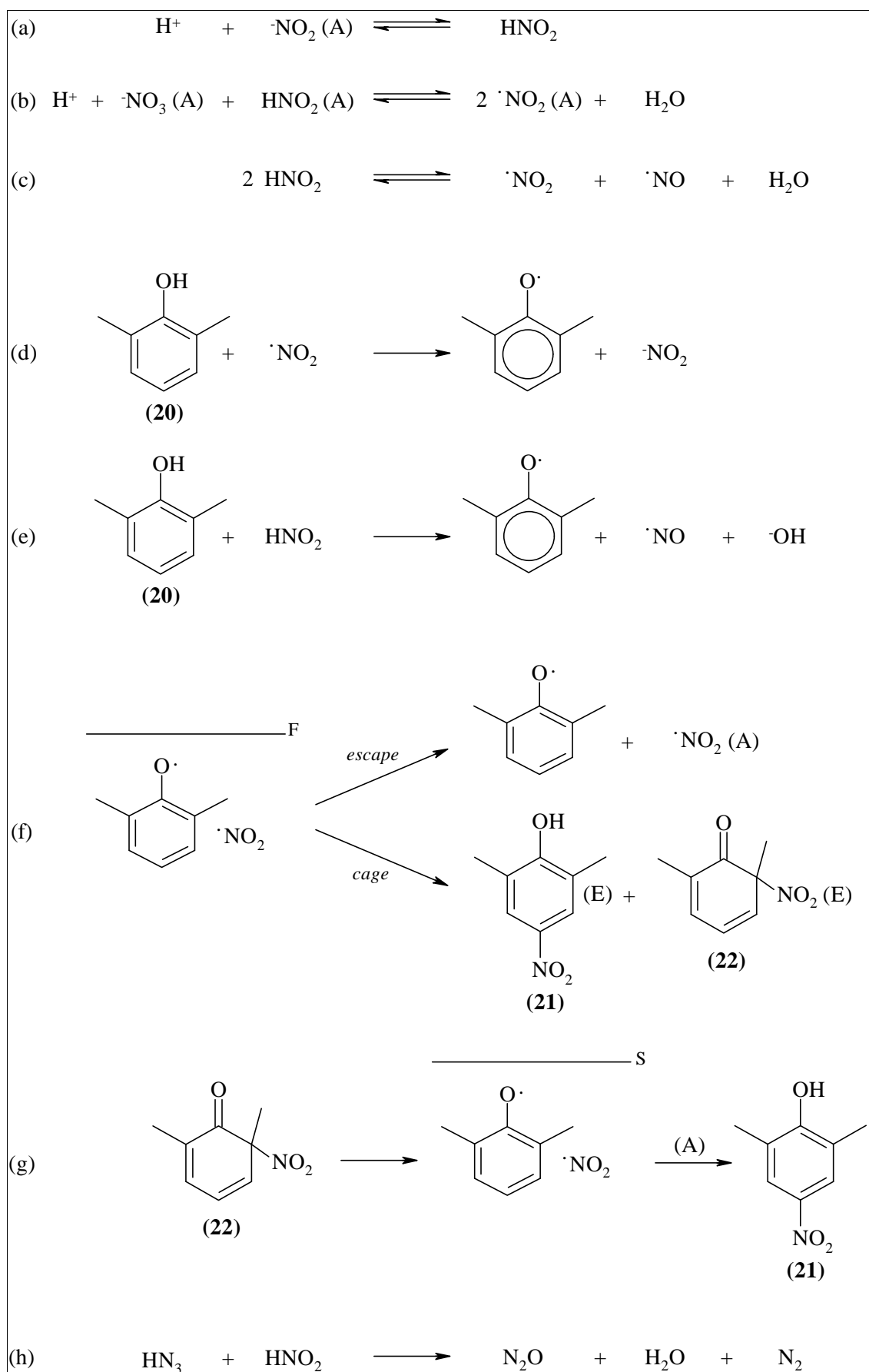
bei 253 K durchgeführt, da die Reaktion bei Raumtemperatur innerhalb von Minuten abläuft.



**Abbildung (20)** - Nitrierung von **(20)** mit  $H^{15}NO_3$  (**3**); a) 10 min. nach Zugabe von  $H^{15}NO_3$  (**3**), b) nach 330 min, c) 30 min. nach Temperaturerhöhung

Während der Reaktion sind die Signale des 2,6-Dimethyl-2-nitrocyclohexa-3,5-dienons (**22**) und des 2,6-Dimethyl-4-nitrophenols (**21**) in Emission zu beobachten, wobei der maximale CIDNP-Effekt nach 10 min. erreicht ist (Abbildung 20a). Das Signal des bei der Reaktion gebildeten  $^{15}NO_2^-$  zeigt überhöhte Absorption während der gesamten Dauer der Reaktion. Nach 330 min. sind keine CIDNP-Effekte mehr für die Nitroprodukte (**21**) und (**22**) zu beobachten (Abbildung 20b). Eine Erwärmung der Probe auf 273 K bewirkt ein erneutes Auftreten von CIDNP-Effekten in den Produkten 2,6-Dimethyl-2-nitrocyclohexa-3,5-dienon (**22**) und 2,6-Dimethyl-4-nitrophenol (**21**), wobei (**22**) in Emission und (**21**) in überhöhter Absorption auftritt (Abbildung 20c). Zusätzlich wird das Signal der Salpetersäure (**3**) in überhöhter Absorption detektiert. Nach 480 min. ist die Reaktion beendet, und es sind keine Signale mehr zu beobachten.

Wie bei der photochemischen Reaktion werden die Emissionssignale des 2,6-Dimethyl-2-nitrocyclohexa-3,5-dienons (**22**) und des 2,6-Dimethyl-4-nitrophenols (**21**) durch direkte Rekombination des 2,6-Dimethylphe60 noxylradikals mit  $\text{NO}_2$  (**7**) hervorgerufen. Die bei der photochemischen Reaktion eingeführte Umlagerung des *ipso* Intermediats (**22**) zum 2,6-Dimethyl-4-nitrophenol (**21**) bewirkt hier keine Auslöschung aber eine Abschwächung des Signals von (**21**). Diese ist auch dadurch zu begründen, daß ein Teil des 2,6-Dimethyl-4-nitrophenols (**21**) während der Reaktion ausfällt und daher nicht detektiert wird. Das 2,6-Dimethyl-2-nitrocyclohexa-3,5-dienon (**22**) wird während der Reaktion anhand der Signale der C=O und C- $\text{NO}_2$  Kohlenstoffatome bei  $\delta = 193,6$  ppm und  $\delta = 91,2$  ppm im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum nachgewiesen<sup>[73]</sup>. Das erneute Auftreten von CIDNP-Effekten in (**22**) nach Erwärmung der Probe zeigt, daß die Reaktion fortgesetzt wird. Die Signale der Salpetersäure (**3**) und des 2,6-Dimethyl-4-nitrophenols (**21**) sind in überhöhter Absorption zu beobachten, da sich das *ipso* Intermediat (**22**) bei der Temperaturerhöhung radikalisch zum thermodynamisch günstigeren 2,6-Dimethyl-4-nitrophenol (**21**) umlagert. Aus diesen Gründen erscheint eine Quantifizierung der CIDNP-Signale mittels Verstärkungsfaktoren für das 2,6-Dimethyl-4-nitrophenol (**21**) nicht sinnvoll. Gemäß dem von LEHNIG<sup>[27]</sup> vorgeschlagenen Mechanismus, der auf RIDD<sup>[25]</sup> und MOODIE<sup>[26]</sup> zurückgeht, handelt es sich um eine durch salpetrige Säure (**8**) katalysierte Reaktion (NAC). Die wichtigen Teilreaktionen sind in Abbildung (21) zusammengefaßt.

Abbildung (21) - Mechanismus der Nitrierung von 2,6-Dimethylphenol (20) mit  $\text{H}^{15}\text{NO}_3$  (3)

Dabei wird das 2,6-Dimethylphenol (**20**) ( $E_{ox} = 0,67 \text{ V}^{[84]}$ ) durch  $\text{NO}_2$  (**7**) ( $E_{ox} = 1,0 \text{ V}^{[85]}$ ) bzw.  $\text{HNO}_2$  (**8**) oxidiert, wobei  $\text{NO}_2^-$  bzw.  $\text{NO}$  (**30**) gebildet wird (Abbildung 21d, e). Die Regenerierung der salpetrigen Säure (**8**) wird durch die Gleichungen a-c in Abbildung (21) erklärt. Aus der Gleichung f wird deutlich, daß durch *escape* Reaktion polarisiertes  $\text{NO}_2$  (**7**) gebildet wird, welches gemäß den Gleichungen a und b die Polarisation im Verlauf der Reaktion auf das  $\text{NO}_2^-$  und die Salpetersäure (**3**) überträgt. Nach der 1. KAPTEINSchen Regel<sup>[43]</sup> treten die Signale von  $\text{NO}_2^-$  und Salpetersäure (**3**) dann, wie beobachtet, in überhöhter Absorption auf. Anderenfalls rekombiniert das gebildete 2,6-Dimethylphenoxyradikal wie bei der photochemischen Reaktion mit  $\text{NO}_2$  (**7**) zum 2,6-Dimethyl-2-nitrocyclohexa-3,5-dienon (**22**) und zum 2,6-Dimethyl-4-nitrophenol (**21**) (Abbildung 21f) und führt zu Emissionssignalen der Produkte. Bei der Umlagerung des 2,6-Dimethyl-2-nitrocyclohexa-3,5-dienons (**22**) wird ein Radikalpaar mit Singulettcharakter gebildet, welches zum 2,6-Dimethyl-4-nitrophenol (**21**) abreagiert (Abbildung 21f). Diese Reaktion ist durch die Temperaturerhöhung im Experiment begünstigt und sorgt für ein überhöhtes Absorptionssignal des 2,6-Dimethyl-4-nitrophenols (**21**).

Der Anteil des NAC Mechanismus am Gesamtablauf der Reaktion kann durch Zugabe von Natriumazid (**31**) zur Reaktionslösung bestimmt werden, da die gebildete  $\text{HNO}_2$  (**8**) dadurch unmittelbar vernichtet wird (Abbildung 21h). Ein Versuch hierzu zeigt, daß nach Zugabe von Natriumazid (**31**) tatsächlich keine CIDNP-Signale und keine Produktbildung mehr beobachtet werden und die Reaktion ohne Natriumazid (**31**) ausschließlich nach dem NAC Mechanismus verläuft. Die bei der photochemischen Reaktion aufgeführten Nebenprodukte, 2,6-Dimethyl-*p*-benzochinon (**28**) und 2,2',6,6'-Tetramethyldiphenochinon (**29**), werden auch bei der thermischen Reaktion gebildet. Ein Grund dafür ist, daß die Salpetersäure (**3**) im Überschuß eingesetzt werden muß, da die Redoxpotentiale der Teilreaktionen in Abbildung (21) pH-Wert abhängig sind. Der Vergleich zu den Ergebnissen des photochemischen Experiments weist zumindest qualitativ auf die Analogie beider Reaktionen hin, und man kann daraus schließen, daß der in Abbildung (19) gezeigte Mechanismus für beide Reaktionen gleichermaßen gilt.

---

[84] T. G. Edwards, G. Grinter, *Trans. Faraday Soc.* (1968) **69** 1070.

[85] L. Ebersson, *Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo 1987.



### 3.6.3 Nitrierung von 3,5-Dimethylphenol

Der sterische Einfluß von Methylsubstituenten auf die Regioselektivität der radikalischen Nitrierung von Phenolen soll am 3,5-Dimethylphenol (**32**) untersucht werden. Den Spindichtevertellungen im Phenol (**4**) und 2,6-Dimethylphenol (**20**) folgend, ist auch im 3,5-Dimethylphenol (**32**) die größte positive Spindichte in den *ortho* und *para* Positionen zu finden. Sofern die Methylgruppen die Regioselektivität nicht beeinflussen und keine Nebenprodukte auftreten, sollte eine zum Phenol (**4**) analoge Produktverteilung beobachtet werden. Die  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektren während und nach der photochemischen Nitrierung von 3,5-Dimethylphenol (**32**) mit  $\text{T}^{15}\text{NM}$  (**1**) in Acetonitril (**2**) sind in Abbildung (22) gezeigt.

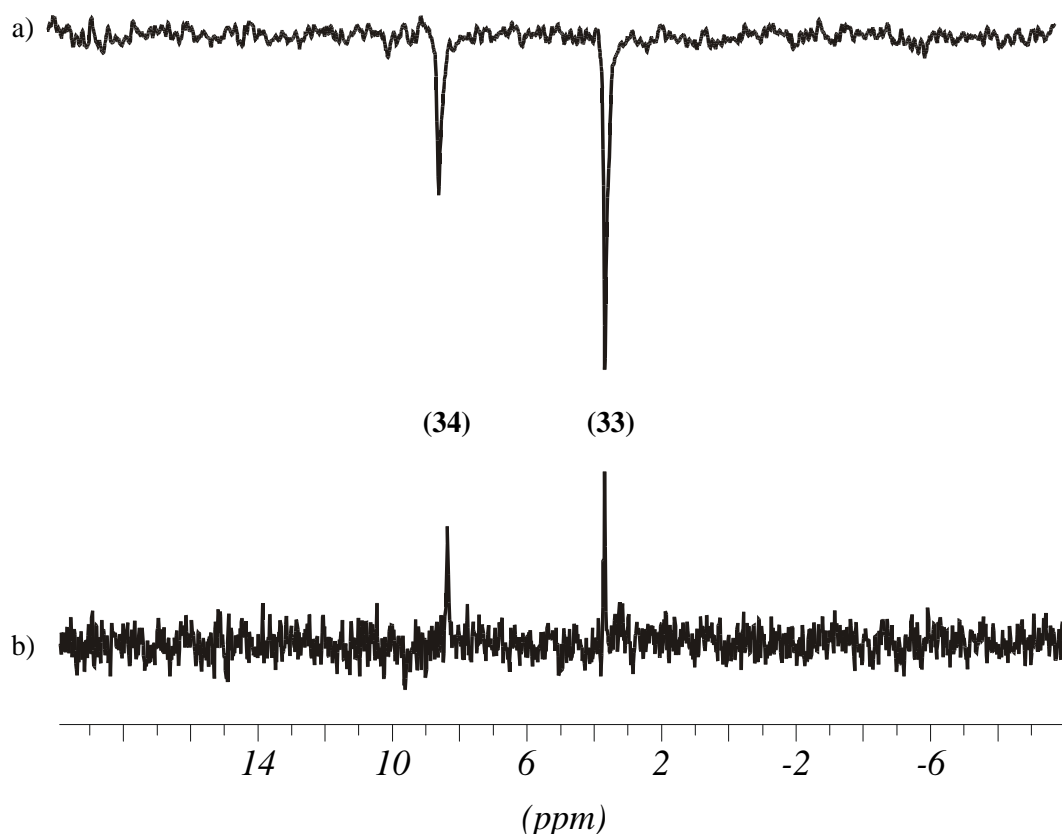


Abbildung (22) - Photochemische Nitrierung von 3,5-Dimethylphenol (**32**); a) während, b) nach der Bestrahlung

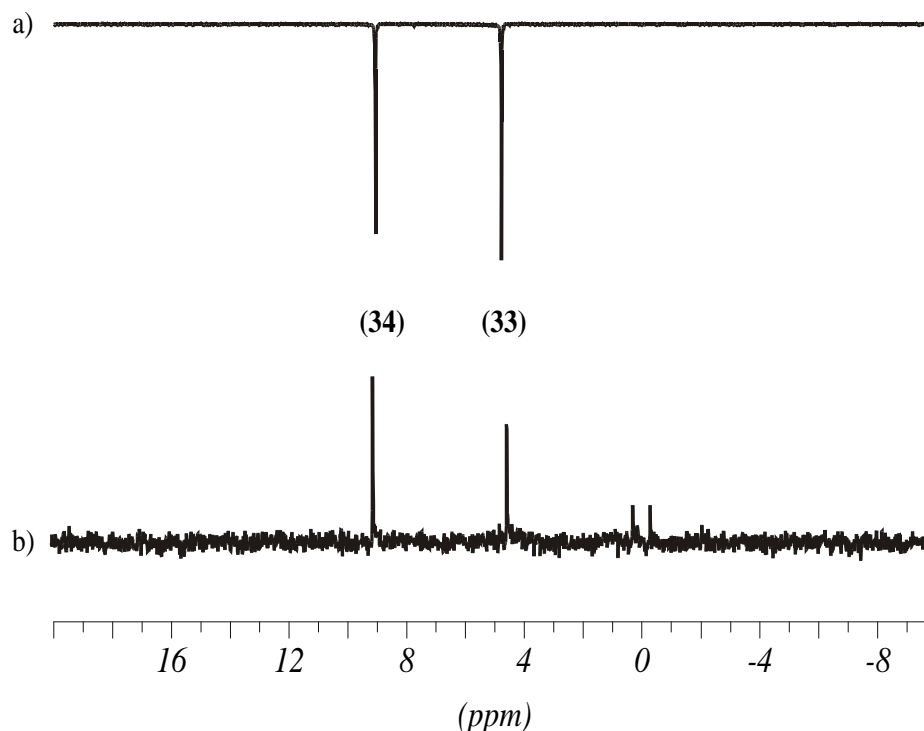
Während der Reaktion werden die Signale des 3,5-Dimethyl-4-nitrophenols (**33**) und des 3,5-Dimethyl-2-nitrophenols (**34**) in Emission beobachtet. Die Anwendung der 1. KAPTEINSchen Regel<sup>[43]</sup> liefert einen Triplettvorläufer des Radikalpaares. Die Bildung erfolgt wie beim Phenol (**4**) durch

Oxidation des 3,5-Dimethylphenols (**32**) und Deprotonierung zum entsprechenden Phenoxyradikal. Die generierte Kernpolarisation wird dann durch Rekombination mit  $\text{NO}_2$  (**7**) (cage-Fall) in die Nitroprodukte, 3,5-Dimethyl-4-nitrophenols (**33**) und 3,5-Dimethyl-2-nitrophenols (**34**), transferiert. Die  $T_1$  Relaxationszeiten betragen 152 s für (**34**) und 169 s für (**33**). Unter Berücksichtigung der Relaxationszeiten wird während und nach abgeschlossener Reaktion ein *ortho* / *para* Produktverhältnis von 0,9:1 beobachtet. Dies entspricht dem von FISCHER und MATHIVANAN<sup>[86]</sup> bei der Nitrierung von 3,5-Dimethylphenol (**32**) mit  $\text{NO}_2$  (**7**) erhaltenen Produktverhältnis. Die aus den  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektren ermittelten Verstärkungsfaktoren betragen für das 3,5-Dimethyl-4-nitrophenol (**33**)  $E_{\text{exp}} = -734$  und für das 3,5-Dimethyl-2-nitrophenol (**34**)  $E_{\text{exp}} = -574$ , wobei sich der theoretische Verstärkungsfaktor zu  $E_{\text{calc}} = -1250$  ergibt. Damit liegen die experimentell beobachteten Verstärkungsfaktoren 40 - 60 % unter den theoretisch berechneten. Als Nebenprodukt entsteht bei der Reaktion 12 % des 2,6-Dimethyl-*p*-benzochinons (**28**). Trinitromethylierung oder Dimerisierung zum 2,2',6,6'-Tetramethyldiphenochinon (**29**) wie beim 2,6-Dimethylphenol (**20**) werden hier nicht beobachtet, was ein Indiz für die sterische Abschirmung der C4-Position durch die Methylgruppen ist. Die Regioselektivität entspricht der bei den anderen Phenolen beobachteten und ist durch die hohe positive Spindichte in den *ortho* und *para* Positionen begründet. Das Substitutionsmuster hat bei der Nitrierung des 3,5-Dimethylphenols (**32**) keinen Einfluß auf die Regioselektivität.

---

[86] A. Fischer, N. Mathivanan, *Tetrahedron Lett.* (1988) **29** 1869.

Die thermische Nitrierung von 3,5-Dimethylphenol (**32**) mit Salpetersäure (**3**) bei 253 K liefert die in Abbildung (23) dargestellten  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektren.



**Abbildung (23)** -  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektren bei der Nitrierung von 3,5-Dimethylphenol (**32**) mit  $\text{H}^{15}\text{NO}_3$  (**3**); a) 64 min. nach Zugabe von  $\text{H}^{15}\text{NO}_3$  (**3**), b) nach abgeschlossener Reaktion

Die Signale des 3,5-Dimethyl-4-nitrophenols (**33**) und des 3,5-Dimethyl-2-nitrophenols (**34**) zeigen Emission. Neben diesen beiden Emissionssignalen ist 15 min. nach Beginn der Reaktion und dann während der gesamten Dauer das Signal des  $^{15}\text{NO}_2^-$  bei  $\delta = 210$  ppm in überhöhter Absorption zu beobachten. Das nach abgeschlossener Reaktion aufgenommene Spektrum zeigt neben den Signalen des 3,5-Dimethyl-4-nitrophenols (**33**) und des 3,5-Dimethyl-2-nitrophenols (**34**) zwei nicht identifizierte mehrfach nitrierte Produkte. Diese zeigen während der Reaktion keine CIDNP-Effekte und sind auf thermische Folgereaktionen wegen des Überschusses an Salpetersäure (**3**) zurückzuführen.

Die CIDNP-Effekte werden bei Anwendung der 1. KAPTEINSchen Regel<sup>[43]</sup> auch hier durch Rekombination von F-Paaren hervorgerufen. Die Bildung der Nitroprodukte erfolgt also auf demselben Weg wie bei der photochemischen Reaktion durch Rekombination des 3,5-Dimethylphenoxyradikals mit  $\text{NO}_2$  (**7**). Anhand des CIDNP-Spektrums läßt sich erkennen, daß die

*ortho* / *para* Produktverteilung unter Berücksichtigung der Relaxationszeiten im Gegensatz zur photochemischen Reaktion zu Gunsten des 3,5-Dimethyl-2-nitrophenols (**34**) verschoben ist. Das Produktverhältnis von 3,5-Dimethyl-2-nitrophenol (**34**) zu 3,5-Dimethyl-4-nitrophenol (**33**) nach beendeter Reaktion beträgt 1,4:1. In Übereinstimmung damit haben MEYERS und PICCIOLA<sup>[87]</sup> bei der Nitrierung mit Nitriersäure Produktverhältnisse von 1,2:1 bis 1,6:1 beobachtet. Allerdings ist bei ADAMS und STEWART<sup>[88]</sup> in verdünnter Salpetersäure (**3**) ein Verhältnis von 0,7 beobachtet worden, was eher dem Ergebnis der photochemischen Experimente entspricht. Durch die Zugabe von Natriumazid (**31**) kann in einem vergleichenden Experiment kein CIDNP und auch nach 200 min. keine Produktbildung beobachtet werden. Nach SCHOFIELD ET AL.<sup>[89]</sup> ist dieses Verhalten typisch und zeigt, daß die Reaktion nach einem ionischen Mechanismus (EAN) erst bei hohen Säurekonzentrationen relevant wird. Damit wird sowohl für die photochemische als auch für die thermische Reaktion ein gemeinsamer Mechanismus festgelegt.

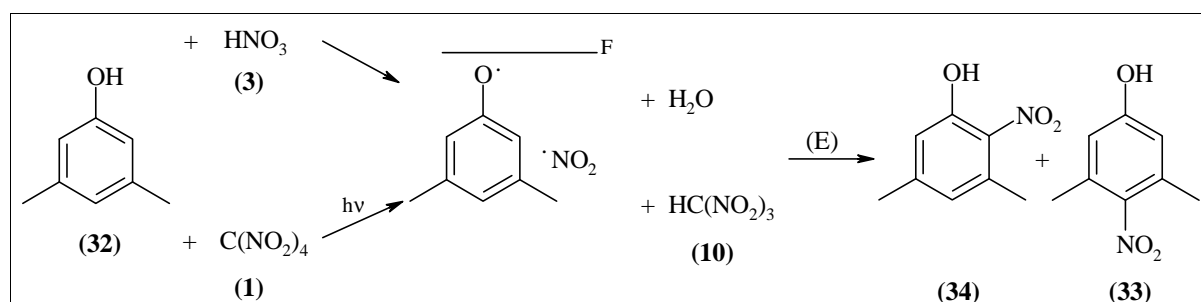


Abbildung (24) - Mechanismus der photochemischen und thermischen Nitrierung von 3,5-Dimethylphenol (**32**)

Eine kinetische Untersuchung dieser Reaktion mittels  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektroskopie bestätigt das erhaltene Ergebnis und ist im folgenden dargestellt. Dabei ist die Reaktion erster Ordnung bezüglich der Salpetersäure (**3**). Für das 3,5-Dimethyl-2-nitrophenol (**34**) und das 3,5-Dimethyl-4-nitrophenol (**33**) wird nach Erreichen des maximalen CIDNP-Effekts nach 64 min. bzw. 74 min. ebenfalls eine Reaktion erster Ordnung beobachtet. Die S/N-Verhältnisse in Abhängigkeit von der Zeit sind in Abbildung (25) dargestellt.

[87] C. Y. Meyers, G. Picciola, *Tetrahedron Lett.* (1962) 971.

[88] R. Adams, H. W. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* (1941) **63** 2859.

[89] J. W. Barnett, R. B. Moodie, K. Schofield, J. B. Weston, R. G. Coombes, J. G. Golding, G. D. Tobin, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1977) 248.

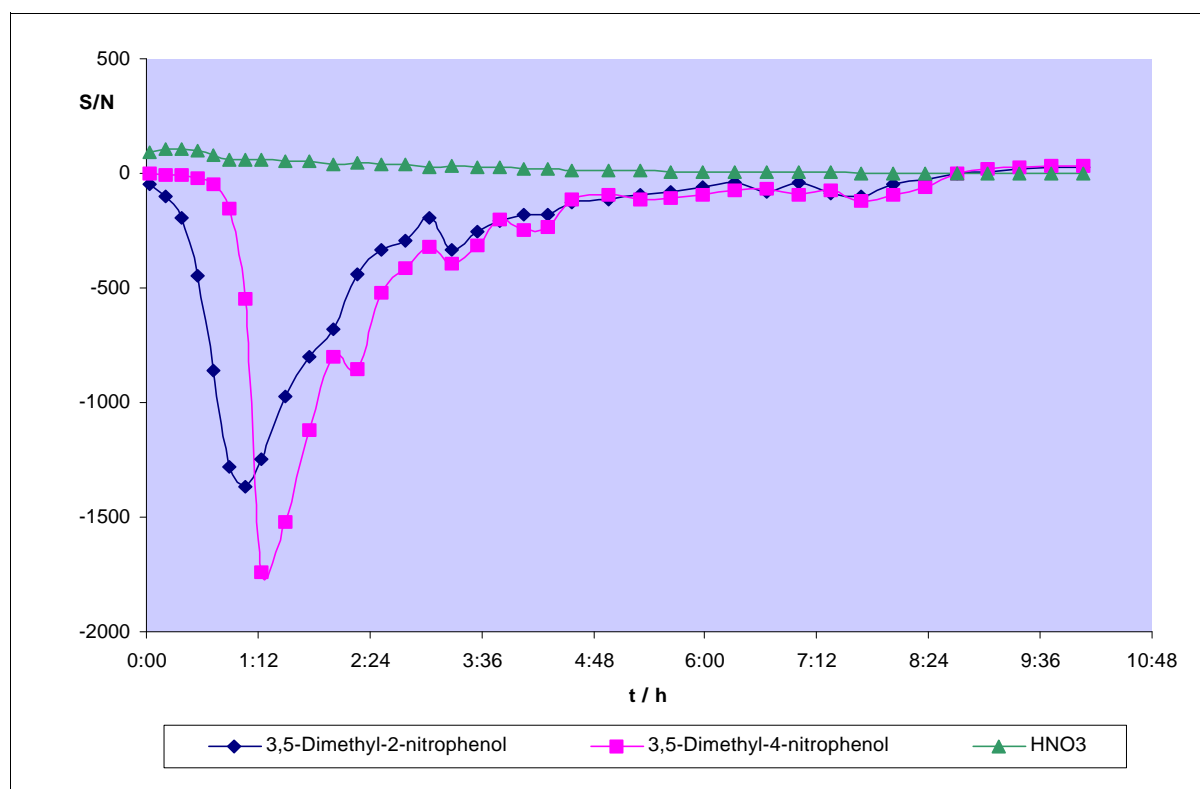


Abbildung (25) - Kinetik der Nitrierung von 3,5-Dimethylphenol (32) mit  $H^{15}NO_3$  (3) bei 253 K

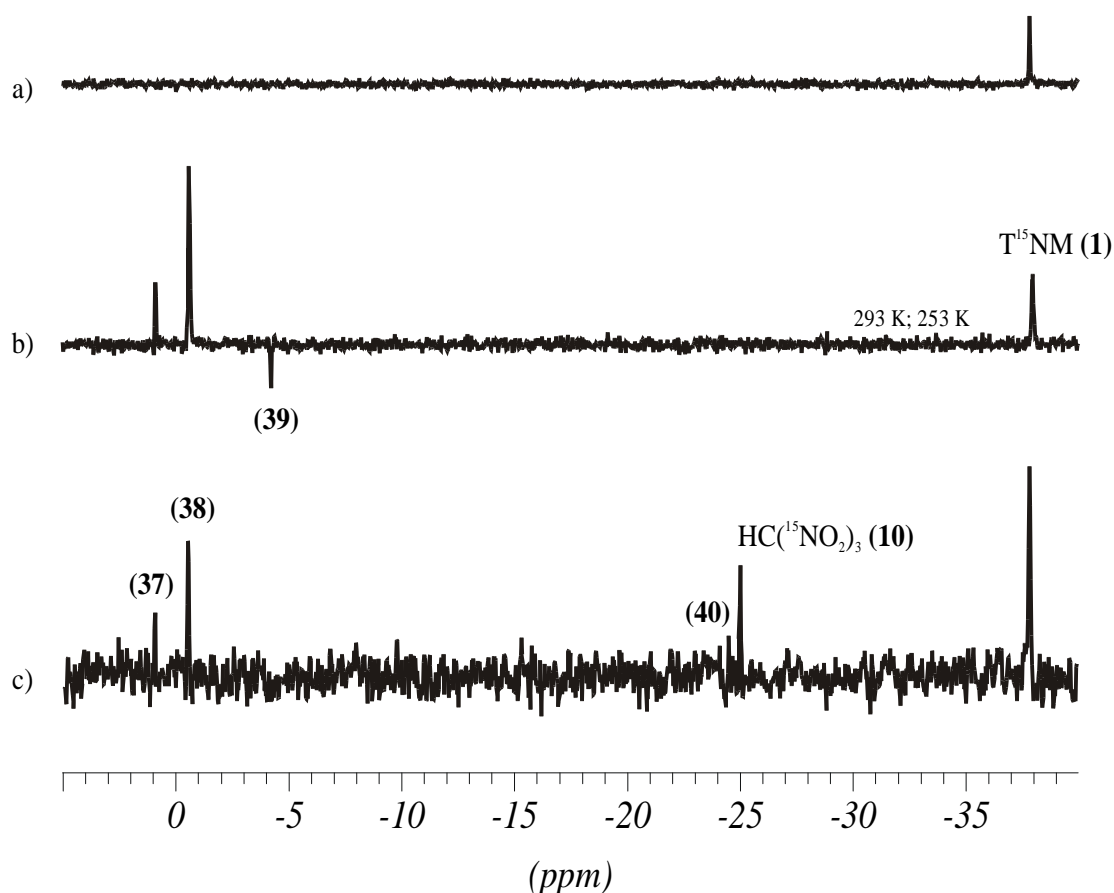
Weil es sich um eine langsame Reaktion handelt, wird die Berechnung der Verstärkungsfaktoren in zwei Teile unterteilt. Sie setzen sich additiv aus einem für die Anlaufphase der Reaktion bis zum Erreichen des maximalen CIDNP-Effekts nach Gleichung (6) berechneten und einem für die Abklingphase (Reaktion erster Ordnung) nach den Gleichungen (4) und (5) berechneten Verstärkungsfaktor zusammen. Damit berechnet sich  $E_{exp} = E_{an} + E_{ab}$ , wobei für (34)  $E_{exp} = -111 + (-1001) = -1112$  und für (33)  $E_{exp} = -37 + (-1333) = -1370$  ist. Dabei wird berücksichtigt, daß bis zum Zeitpunkt  $I_{max}$  ca. 23 % bzw. 17 % des jeweiligen Nitroprodukts gebildet wird, wenn man von einem Produktverhältnis von ca. 1,4 ausgeht. Die experimentell ermittelten Verstärkungsfaktoren stimmen mit einer Abweichung von maximal 25 % mit dem theoretisch Ermittelten von  $E_{calc} = -1080$  überein. Der Vergleich des Verstärkungsfaktors mit dem der photochemischen Reaktion zeigt wie beim Phenol (4) einen um ca. 50 % höheren Wert.

### 3.7 Nitrierung von Anisolen

Im Gegensatz zu den Phenolen besitzen die Anisole eine geschützte Hydroxygruppe und sind damit unreaktiver. Der Oxidationsschritt bei der radikalischen Nitrierung liefert demnach auch nicht das freie Radikal sondern das entsprechende Radikalkation. Wie sich das auf den Mechanismus und die Regioselektivität der Reaktion auswirkt, soll an den folgenden Reaktionen untersucht werden. Dazu werden die zu den Phenolen korrespondierenden Anisole eingesetzt und photochemisch mit TNM (**1**) bzw. thermisch mit Salpetersäure (**3**) nitriert.

#### 3.7.1 Nitrierung von Anisol

Die Nitrierung von Anisol (**36**) wird exemplarisch unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt. Der Einfluß der Temperatur und die Variation des Lösungsmittels wird wie beim Phenol (**4**) untersucht. Die  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektren vor, während und nach der photochemischen Reaktion mit TNM (**1**) in Acetonitril (**2**) bzw. in Acetonitril (**2**) mit 8 % Ethanol (**11**) bei verschiedenen Temperaturen sind in Abbildung (26) dargestellt.



**Abbildung (26)** - Photochemische Nitrierung von Anisol (**36**) mit  $T^{15}\text{NM}$  (**1**); a) vor, b) 10 min. nach Beginn der Bestrahlung bei 293 K und 253 K, c) nach der Bestrahlung

Vor Beginn der Bestrahlung ist erwartungsgemäß nur das Signal des  $T^{15}\text{NM}$  (**1**) zu sehen (Abbildung 26a). Während der Bestrahlung zeigen die Signale der Nitroprodukte, 2-Nitroanisol (**37**) und 4-Nitroanisol (**38**) von Beginn an überhöhte Absorption. Das Signal eines Intermediats, welches dem 1-Methoxy-1-nitro-4-trinitromethylcyclohexa-2,5-dien (**39**) zugeordnet wird, ist in Emission zu sehen (Abbildung 26b). Die Variation der Temperatur von 293 K auf 253 K wirkt sich auf das Verhältnis der CIDNP-Signale nicht aus. Die Signalintensität ist jedoch wie beim Phenol (**4**) um etwa 50 % geringer. Nach abgeschlossener Bestrahlung sind neben den Signalen der Nitroprodukte, 2-Nitroanisol (**37**) und 4-Nitroanisol (**38**), die Signale des Nitroforms (**10**) und des 4-Trinitromethylanisols (**40**) zu sehen.

Der Reaktionsverlauf ist mit Ausnahme des 2,6-Dimethylphenols (**20**) anders als bisher bei den Phenolen beobachtet, da die Signale der Nitroprodukte in umgekehrter Phase erscheinen. Das legt die Bildung eines Zwischenproduktes nahe, welches sich in einer radikalischen Folgereaktion zu den

Endprodukten umwandelt. Zum Phenol (**4**) analoge MNDO Rechnungen ergeben, daß *ortho* und *para* Position bevorzugt nitriert werden.

Die Anwendung der 1. KAPTEINSchen Regel<sup>[43]</sup> zeigt, daß die Produktsignale durch *escape* Polarisation oder die Radikalpaare aus Singulettvorläufern gebildet werden. Demnach sind 2-Nitroanisol (**37**) und 4-Nitroanisol (**38**) wie beim 2,6-Dimethylphenol (**20**) durch radikalische Umwandlung eines Primärprodukts entstanden oder auf anderem Wege, bei dem kein CIDNP erzeugt wird. Der zweite Fall ist wegen des geringen Gesamtumsatzes von 15 % und der Größe der beobachteten Effekte sehr unwahrscheinlich. Zudem sind ohne Bestrahlung keinerlei CIDNP-Effekte und auch keine Produktbildung zu beobachten. Thermische Reaktionen des Anisols (**36**) mit  $T^{15}NM$  (**1**) sind demnach sehr langsam oder erfolgen auf nicht radikalischem Wege und können vernachlässigt werden. Die intermediäre Bildung des 1-Methoxy-1-nitro-4-trinitromethylcyclohexa-2,5-diens (**39**) durch formale 1,4-Addition von  $T^{15}NM$  (**1**) ist demnach der wichtigste Schritt der photochemischen Reaktion.

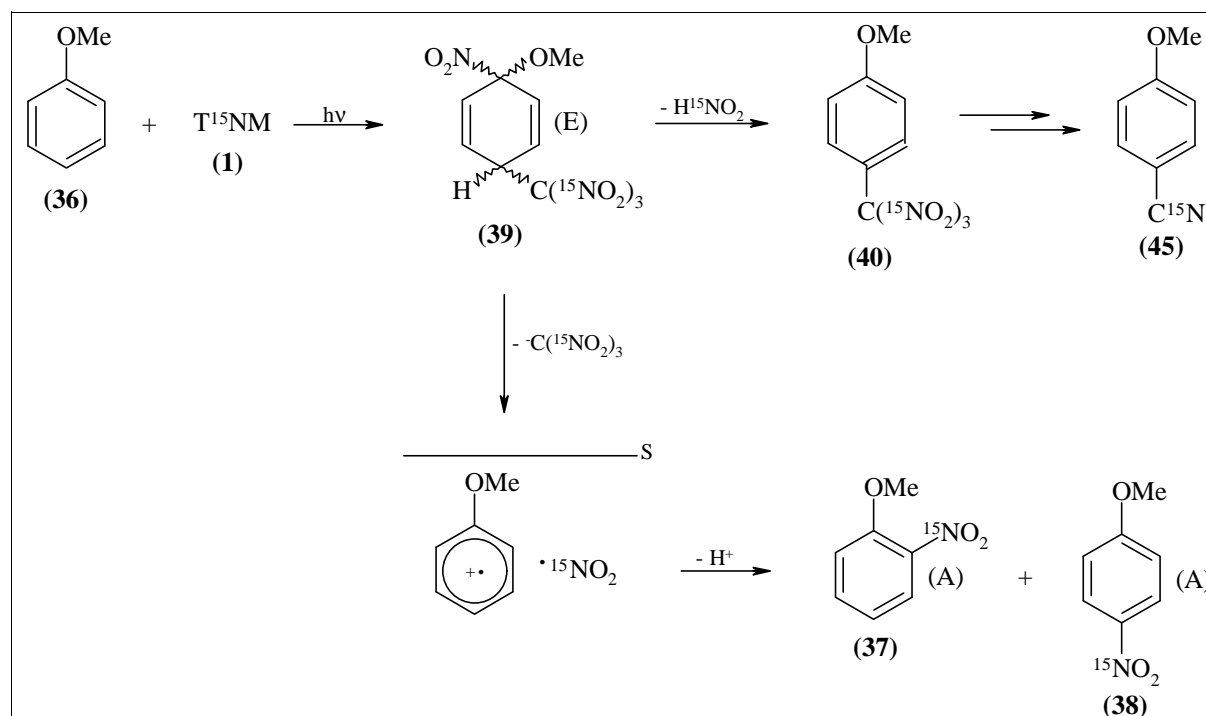


Abbildung (27) - Photochemische Nitrierung von Anisol (**36**) mit  $T^{15}NM$  (**1**) in Acetonitril (**2**)

Die Homolyse der C-N Bindung (S-Paarbildung) des 1-Methoxy-1-nitro-4-trinitromethylcyclohexa-2,5-diens (**39**) zu einem nicht bekannten Radikalpaar mit Singulettcharakter und die anschließende Rekombination führt zum 2-Nitroanisol (**37**) und 4-Nitroanisol (**38**). Diese Reaktion ist im Verhältnis



zur Bildung des Intermediats (**39**) sehr schnell, was den geringen Umsatz erklärt. Damit ist die Addition des  $T^{15}NM$  (**1**) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion. Die Signale von 2-Nitroanisol (**37**) und 4-Nitroanisol (**38**) zeigen wegen des Singulett-Radikalpaares in den CIDNP-Spektren überhöhte Absorption. Eine weitere Folgereaktion des Intermediats (**39**) besteht in der Eliminierung von  $H^{15}NO_2$  (**8**) und führt zum 4-Trinitromethylanisol (**40**), welches nach abgeschlossener Reaktion im  $^{15}N$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = -24,1$  ppm beobachtet wird. Diese Reaktion führt nicht zu CIDNP-Effekten und ist von untergeordneter Bedeutung. Zudem zersetzen sich das 1-Methoxy-1-nitro-4-trinitromethylcyclohexa-2,5-dien (**39**) bzw. das 4-Trinitromethylanisol (**40**) thermisch zum 4-Methoxybenzonnitril (**45**), welches nach der Aufarbeitung der Reaktionslösungen zu 13 % erhalten wird.

Untersuchungen von KOCHI ET AL.<sup>[90,91]</sup> und EBERSON ET AL.<sup>[92,93]</sup> zeigen für zahlreiche methoxy- und methylsubstituierte Aromaten ebenfalls Addition von TNM (**1**), wobei intermediär 1-Nitro-4-trinitromethylcyclohexa-2,5-diene bzw. 1-Nitro-2-trinitromethylcyclohexa-3,5-diene gebildet werden. Aktivierte Aromaten werden durch ET zum Radikalkation oxidiert, wobei einerseits Adduktbildung mit dem resultierenden Trinitromethanidion (**12**) und andererseits Rekombination mit  $NO_2$  (**7**) erfolgt.

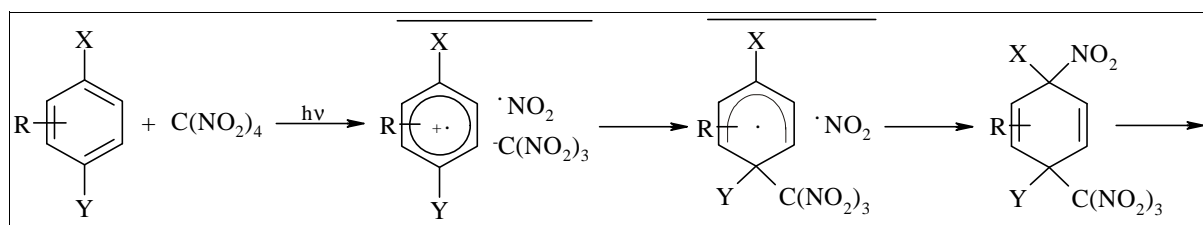


Abbildung (28) - Bildung möglicher Intermediate nach EBERSON ET AL.<sup>[80, 93]</sup>; X, Y = H, Me, OMe; R = H, Ar, Me, OMe

Formal entspricht die Reaktion einer 1,2- bzw. 1,4-Addition von TNM (**1**) an ein Doppelbindungssystem. Der nukleophile Angriff des Trinitromethanidions (**12**) ist dabei sehr schnell, was die Bildung einer trinitromethylierten Spezies erklärt. Bei der Reaktion von 4-Methylanisol (**41**)

[90] S. Sankararaman, W. A. Haney, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* (1987) **109** 7824.

[91] M. T. Bockman, K. Y. Lee, J. K. Kochi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1992) 1581.

[92] L. Ebersson, J. L. Calvert, M. P. Hartshorn, W. T. Robinson, *Acta Chem. Scand.* (1994) **48** 347.

[93] L. Ebersson, M. P. Hartshorn, F. Radner, *Acta Chem. Scand.* (1994) **48** 937.

mit TNM (**1**) wird infolgedessen bei SANKARARAMAN und KOCHI<sup>[94]</sup> zu 70 % das 4-Methyl-2-trinitromethylanisol (**42**) gebildet. Das 4-Methyl-2-nitroanisol (**43**) ist hier ein Nebenprodukt der Reaktion.

Die zu den genannten Produkten führenden Reaktionen des 1-Methoxy-1-nitro-4-trinitromethylcyclohexa-2,5-diens (**39**) und des 4-Trinitromethylanisols (**40**) werden im folgenden näher erläutert. Wird das 1-Methoxy-1-nitro-4-trinitromethylcyclohexa-2,5-dien (**39**) reversibel aus der Radikaltriade gebildet, so kann in einer Rückreaktion durch Homolyse der C-N Bindung an C1 ein Singuletttridikalpaar gebildet und das Trinitromethanidion (**12**) abgespalten werden. Bei erneuter Rekombination werden dann die Nitroprodukte, 2-Nitroanisol (**37**) und 4-Nitroanisol (**38**), gebildet, wobei die <sup>15</sup>N-NMR Signale in überhöhter Absorption erscheinen.

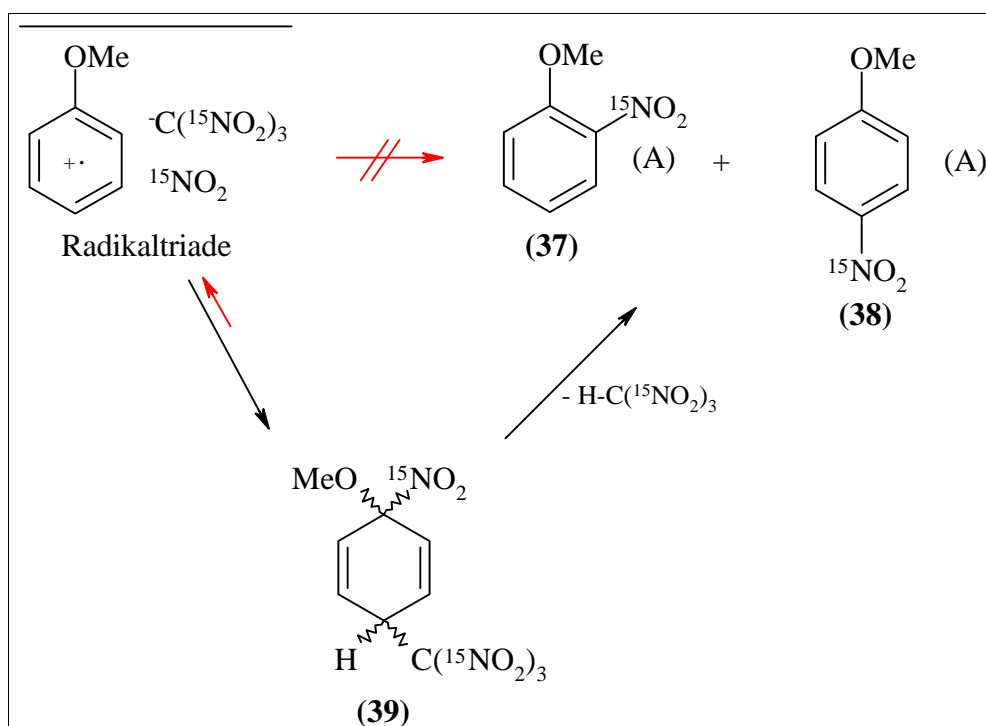


Abbildung (29) - Bildung der Nitroprodukte (37) und (38) aus dem Intermediat (39)

Dieser Variante (rot) spricht entgegen, daß (**39**) ein instabiles Zwischenprodukt mit einer großen Bildungsenthalpie ist. Diese ist sehr viel größer als die der Nitroprodukte selbst, was anhand von AM1 Rechnungen bestätigt wird. Dieser Reaktionsweg ist daher unwahrscheinlich. Ein anderer Weg

[94] S. Sankararaman, J. K. Kochi, *Recl. Trav. Pays. Bas.* (1986) **105** 278.

(schwarz) besteht in der Eliminierung von Nitroform (**10**), die sowohl homolytisch als auch heterolytisch erfolgen kann<sup>[95]</sup>. Eine homolytische Spaltung würde CIDNP-Effekte im gebildeten Nitroform (**10**) erzeugen, die allerdings nicht detektiert werden. Die anschließende radikalische Umlagerung des gebildeten Kations bzw. Radikals führt zu den Nitroprodukten, 2-Nitroanisol (**37**) und 4-Nitroanisol (**38**), die dann in überhöhter Absorption beobachtet werden. Diese Reaktion kann auch thermisch induziert werden und ist durch Säuren begünstigt<sup>[96]</sup>.

Eine weitere energetisch günstige Reaktion besteht im Zerfall von 1-Methoxy-1-nitro-4-trinitromethylcyclohexa-2,5-dien (**39**) durch Eliminierung von HNO<sub>2</sub> (**8**) zum stabilen 4-Trinitromethylanisol (**40**)<sup>[97]</sup> (vgl. Abbildung 27). Diese Reaktion führt nicht zu CIDNP-Effekten, wobei die salpetrige Säure (**8**) wegen der geringen Konzentration nicht im <sup>15</sup>N-NMR-Spektrum detektiert werden kann. Eine Reihe von Trinitromethylderivaten sind bei ähnlichen Reaktionen von EBERSON<sup>[98,99]</sup> und Mitarbeitern isoliert und charakterisiert worden. Die Trinitromethylgruppe des 4-Trinitromethylanisols (**40**) wird unter Bestrahlung oder thermisch durch Homolyse einer C-N Bindung zu einer Nitrito-dinitromethyl- bzw. Dinitrito-nitromethylgruppe isomerisiert<sup>[96]</sup>.

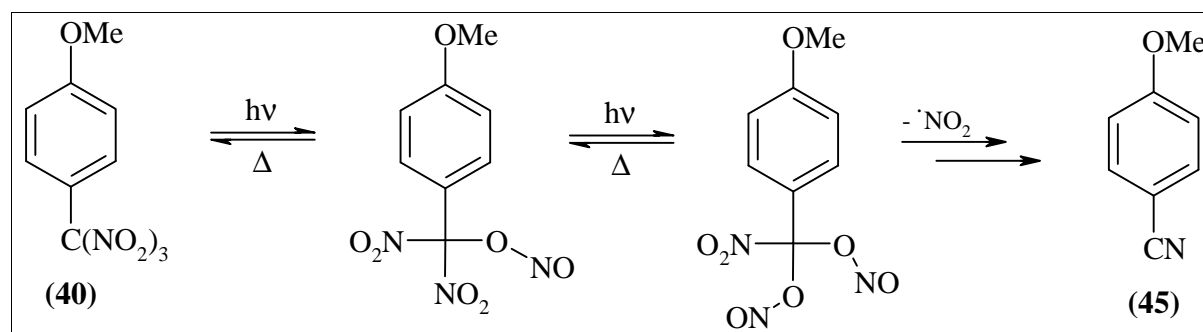


Abbildung (30) - Nitro-Nitrito Umlagerung unter Bildung des 4-Methoxybenzotrinitrils (**45**) und NO<sub>2</sub> (**7**)

Die Reaktionen sind beim Anisol (**36**) jedoch vernachlässigbar langsam, da anderenfalls CIDNP-Effekte der Trinitromethylspezies während der Bestrahlung detektiert werden müßten.

[95] L. Ebersson, M. P. Hartshorn, F. Radner, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1992) 1799.

[96] L. Ebersson, M. P. Hartshorn, F. Radner, J. O. Svensson, *Acta Chem. Scand.* (1996) **50** 885.

[97] L. Ebersson, M. P. Hartshorn, F. Radner, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1992) 1793.

[98] C. P. Butts, L. Ebersson, M. P. Hartshorn, W. T. Robinson, D. J. Timmerman-Vaughan, D. A. W. Young, *Acta Chem. Scand.* (1996) **50** 29.

[99] L. Ebersson, J. L. Calvert, M. P. Hartshorn, W. T. Robinson, *Acta Chem. Scand.* (1994) **48** 347.

Infolgedessen kann mehrfach  $\text{NO}_2$  (**7**) abgespalten werden, was zur Bildung von 2-Nitroanisol (**37**) und 4-Nitroanisol (**38**) durch Rekombination von frei diffundierenden Anisolradikalkationen und  $\text{NO}_2$  (**7**) (F-Paare) und der Bildung des 4-Methoxybenzonnitrils (**45**) führt. Der genaue Mechanismus und die Stöchiometrie der Reaktionen sind jedoch nicht bekannt. Wird das  $\text{NO}_2$  (**7**) aus einem Singulettzustand heraus gebildet, sind im  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum die Signale der Nitroprodukte in überhöhter Absorption zu beobachten. Dieser Fall könnte die gegenüber allen anderen Versuchen enorme Größe der CIDNP-Effekte bei sehr kleinen Umsätzen erklären. In wässrigem Milieu führt die Abspaltung von  $\text{NO}_2$  (**7**) aus dem 4-Trinitromethylanisol (**40**) zur Bildung einer Carbonsäure<sup>[96]</sup>. In einem vergleichenden Versuch, bei dem Dichlormethan (**15**) als Lösungsmittel verwendet wird, ist ebenfalls die Bildung des 4-Methoxybenzonnitrils (**45**) zu beobachten. Damit kann eine Reaktion mit dem Lösungsmittel Acetonitril (**2**) ausgeschlossen werden. Bei Nitrierungen von SUZUKI ET AL.<sup>[100]</sup> ist als Folgeprodukt der Zersetzung einer Trinitromethylgruppe ebenfalls die Bildung eines Nitrils beobachtet worden.

Unter denselben Bedingungen wird ein CIDNP-Experiment durchgeführt, bei dem 8 % Ethanol (**11**) zur Reaktionslösung gegeben wird. Es bewirkt aber einerseits eine Tieffeldverschiebung aller Signale und andererseits eine generelle Steigerung der Signalintensität um ca. 20 %, wobei die des Intermediats (**39**) ca. 75 % beträgt (Abbildung 31).

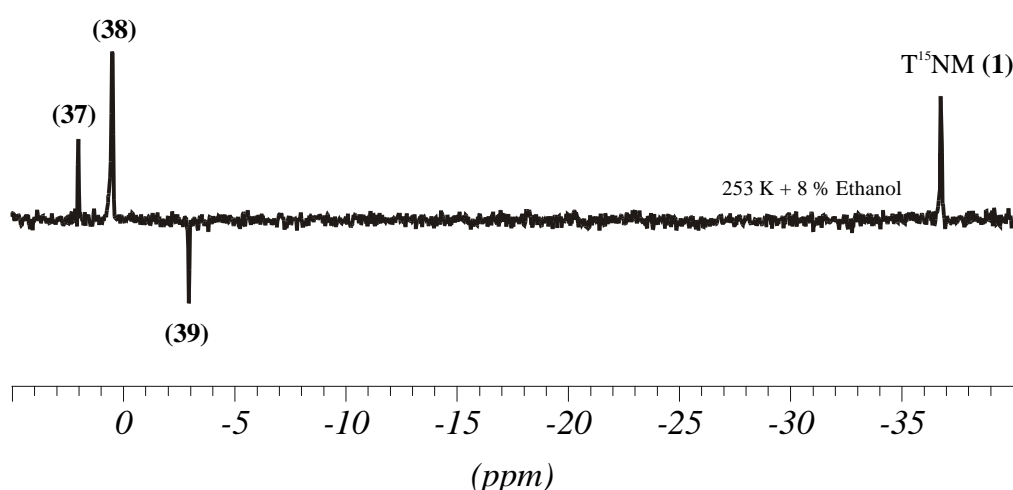


Abbildung (31) -  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum 10 min. nach Beginn der Bestrahlung von Anisol (**36**) und T<sup>15</sup>NM (**1**) in Acetonitril (**2**) und 8 % Ethanol (**11**)

[100] H. Suzuki, E. Kimura, T. Katayama, T. Ogawa, *Chem. Lett.* (1987) 979.

Die Steigerung der Signalintensitäten entspricht den durch UV-VIS Spektren ermittelten Extinktionskoeffizienten, die bei Zugabe von Ethanol (**11**) für die eingestrahlten Wellenlängen um 20 % größer sind. Der Umsatz wird bei gleicher Bestrahlungsdauer durch Zugabe von Ethanol (**11**) auf 8 % halbiert. Auffällig ist, daß trotz des geringen Umsatzes erhebliche größere CIDNP-Effekte beobachtet werden. Das ist auf die Vergrößerung der  $T_1$  Relaxationszeiten der Produkte durch die Änderung der Lösungsmiteileigenschaften zurückzuführen. Die Signalverstärkung des 1-Methoxy-1-nitro-4-trinitromethylcyclohexa-2,5-diens (**39**) ist vergleichsweise hoch, was einer vermehrten Bildung dieses Intermediats bzw. einer Hemmung der Bildung der Nitroprodukte, 2-Nitroanisol (**37**) und 4-Nitroanisol (**38**), entspricht. Damit wird die Nebenreaktion, die zur Bildung des 4-Methoxybenzinitrils (**45**) führt, wahrscheinlicher und erklärt die hohe Ausbeute von 38 %. Ohne die Verwendung von Ethanol (**11**) werden lediglich 13 % des 4-Methoxybenzinitrils (**45**) gebildet. BUTTS ET AL.<sup>[101]</sup> konnten durch Zugabe von Ethanol (**11**) das Produktverhältnis bei einer ähnlichen Reaktion des 1-Methoxynaphthalins (**44**) mit TNM (**1**) in Acetonitril (**2**) ebenfalls zu Gunsten des trinitromethylierten Produktes beeinflussen. Damit ist gezeigt, daß im Falle des Anisols (**36**) die Änderung der Lösungsmiteileigenschaften das Intermediat stabilisiert, die Produktbildung beeinflusst und die CIDNP-Effekte durch größere  $T_1$  Relaxationszeiten konserviert werden.

Das *ortho* / *para* Produktverhältnis beträgt im Falle der Reaktionen ohne Ethanol (**11**) bei 293 K und bei 253 K 1,4:1 und entspricht dem von KIM ET AL.<sup>[102]</sup> bei einer vergleichbaren Nitrierung mit TNM (**1**) in Acetonitril (**2**) ermittelten Ergebnis. Dort wurde allerdings die direkte Rekombination des Anisolradikalkations mit  $\text{NO}_2$  (**7**) angenommen. Die  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektren beweisen, daß dieser Reaktionsweg nicht von Bedeutung ist und vernachlässigt werden kann. Bei der Zugabe von Ethanol (**11**) wird hier ein *ortho* / *para* Produktverhältnis von 2,1:1 erhalten, was nicht mit dem von KIM ET AL.<sup>[102]</sup> übereinstimmt. Berücksichtigt man, daß 38 % des 4-Methoxybenzinitrils (**45**), welches dort nicht detektiert wurde, dem *para* Produkt zugeordnet werden, so erhält man ein invertiertes Verhältnis von 0,7:1. Bei BUTTS ET AL.<sup>[101]</sup> wird unter denselben Bedingungen für das 1-Methoxynaphthalin (**44**) sogar ein *ortho* / *para* Produktverhältnis von 0,1:1 erhalten.

Die ermittelten Verstärkungsfaktoren der zu den Nitroprodukten, 2-Nitroanisol (**37**) und

---

[101] C. P. Butts, L. Ebersson, M. P. Hartshorn, O. Persson, *Acta Chem. Scand.* (1997) **51** 718.

[102] E. K. Kim, T. M. Bockman, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* (1993) **115** 3091.

4-Nitroanisol (**38**), führenden Reaktionen sind in Tabelle (2) zusammengefaßt.

**Tabelle (2)** - Verstärkungsfaktoren der photochemischen Nitrierung von Anisol (**36**) mit  $T^{15}NM$  (**1**)

Lösungsmittel	$T / K$	$t_r / s$	$T_l / s$	Produkt	$I$	$I_0$	$E_{exp}$	$E_{calc}$
Acetonitril ( <b>2</b> )	293	2880	97	2-Nitroanisol ( <b>37</b> )	33	1,3	783	1306
			181	4-Nitroanisol ( <b>38</b> )	98	2,7	577	
Acetonitril ( <b>2</b> )	253	2880	-	2-Nitroanisol ( <b>37</b> )	11	- <sup>a)</sup>	-	1128
			-	4-Nitroanisol ( <b>38</b> )	59	- <sup>a)</sup>	-	
Acetonitril ( <b>2</b> ) + 8 % Ethanol ( <b>11</b> )	253	5040	108	2-Nitroanisol ( <b>37</b> )	41	2,1	911	1128
			225	4-Nitroanisol ( <b>38</b> )	86	4,2	459	

a) Nach 2000 Scans sind keine Signale im Produktspektrum detektierbar

Die Verstärkungsfaktoren stimmen mit den theoretisch ermittelten Werten mit einer Abweichung von 30-50 % überein. Auffällig hoch und vergleichbar mit den bei 293 K ermittelten Werten sind die Verstärkungsfaktoren bei 253 K und der Zugabe von Ethanol (**11**). Aus den bereits genannten Gründen sprechen auch die Verstärkungsfaktoren für die Bildung der Nitroprodukte durch Zerfall des 1-Methoxy-1-nitro-4-trinitromethylcyclohexa-2,5-diens (**39**). Damit sind die Ergebnisse der photochemischen Untersuchungen nicht direkt mit der Nitrierung von Anisol (**36**) mit Salpetersäure (**3**) vergleichbar. Dort werden nach LEHNIG<sup>[103]</sup> die Nitroprodukte durch direkte Rekombination des erzeugten Anisolradikalkations mit  $NO_2$  (**7**) gebildet. Infolgedessen zeigen die  $^{15}N$ -CIDNP-Spektren die Signale des 2-Nitroanisols (**37**) und des 4-Nitroanisols (**38**) in Emission. Dies gilt auch für die Nitrierung mit salpetriger Säure (**8**), so daß für beide Reaktionen ein gemeinsamer durch salpetrige Säure (**8**) katalysierter Mechanismus (NAC) vorliegt<sup>[27]</sup> (vgl. Abbildung 21). Verstärkungsfaktoren für diese Reaktion wurden nach Gleichung (1) ermittelt, da sie innerhalb von Minuten beendet ist. Ein direkter Vergleich zur photochemischen Reaktion ist damit nicht möglich.

[103] M. Lehnig, *Acta Chem. Scand.* (1997) **51** 211.

## 3.7.2 Nitrierung von 2,6-Dimethylanisol

Die photochemische Nitrierung von 2,6-Dimethylanisol (**46**) wird wie beim Anisol (**36**) bei 253 K durchgeführt, da bei tieferen Temperaturen CIDNP-Signale von Intermediaten besser beobachtet werden können. Auf die Verwendung von Ethanol (**11**) wird wegen der geringen Umsätze und der genannten Konkurrenzreaktion, die zur Bildung eines Nitrils führt, verzichtet. Zudem hat die Reaktion am Anisol (**36**) gezeigt, daß Intermediate auch ohne Zusatz von Ethanol (**11**) detektiert werden können. Ausgewählte  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektren während der Reaktion sind in Abbildung (32) gezeigt.

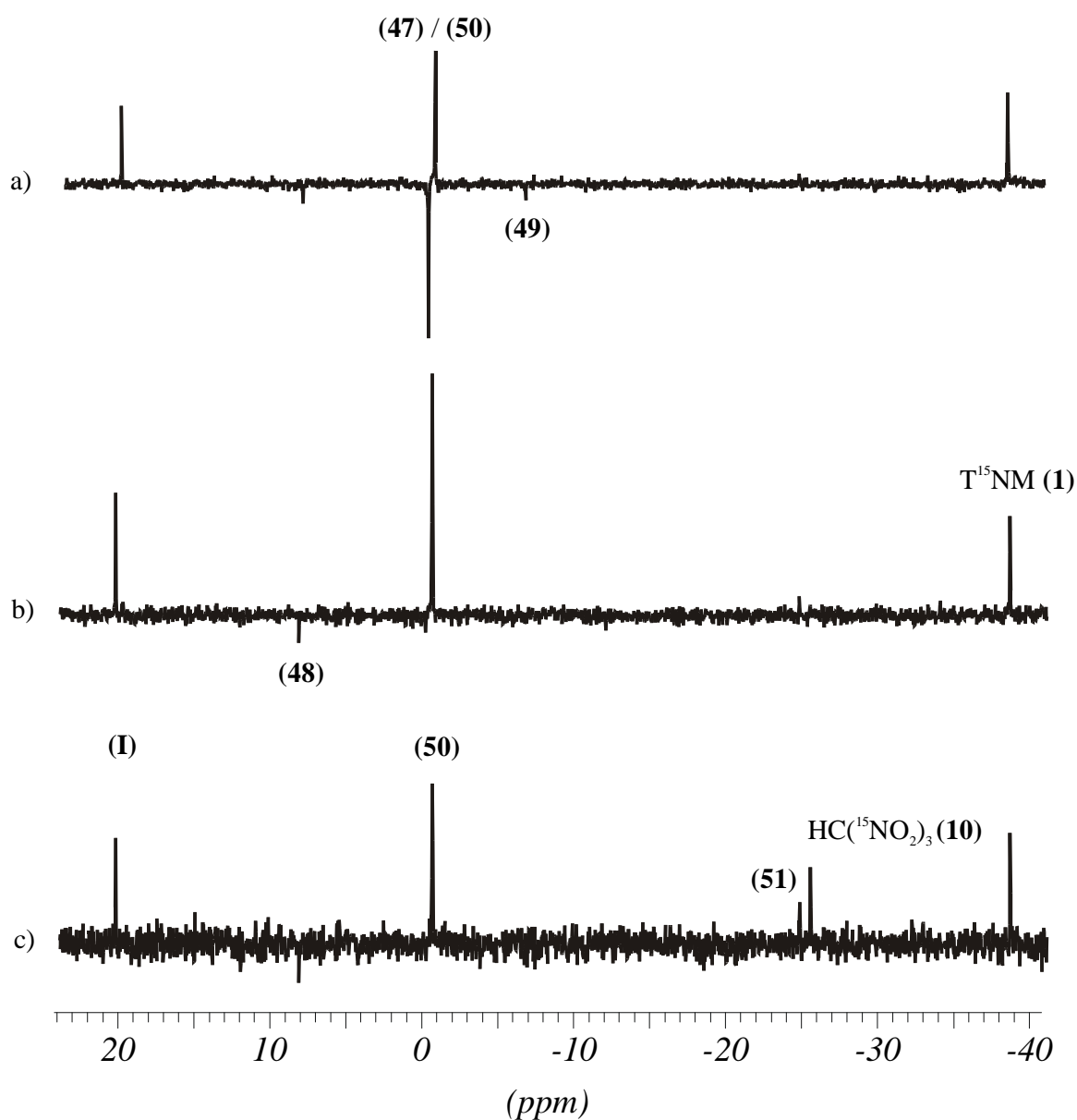


Abbildung (32) - Photochemische Nitrierung von 2,6-Dimethylanisol (**46**); a) 2 min. nach Beginn der Bestrahlung, b) 10 min. nach Beginn der Bestrahlung, c) 152 min. nach Beginn der Bestrahlung

Während der gesamten Dauer der Reaktion werden zwei Signale in überhöhter Absorption beobachtet, die dem 1-Methoxy-2,6-dimethyl-4-nitro-cyclohexa-2,5-dienylkation (**50**) und einem unbekanntem Intermediat (**I**) zuzuordnen sind. Zu Beginn der Bestrahlung wird das Signal des 2,6-Dimethyl-4-nitroanisols (**47**) kurz in Emission beobachtet (Abbildung 32a). Darüber hinaus sind zwei schwache Signale bei  $\delta = 8,5$  ppm und  $\delta = -6,3$  ppm in Emission zu sehen. Das erste wird dem 1-Methoxy-2,6-dimethyl-2-nitro-cyclohexa-3,5-dienylkation (**48**) zugeordnet, das durch *ipso* Substitution an der C2-Position aus einem Primärradikalpaar entsteht. Das zweite Signal wird dem 2,6-Dimethyl-1-methoxy-1-nitro-4-trinitromethylcyclohexa-2,5-dien (**49**) zugeordnet (s. u.), welches bei der Reaktion als Primärprodukt gebildet wird. Wegen der geringen stationären Konzentration kann es im folgenden nicht mehr beobachtet werden. Nach der Anfangsphase der Reaktion (ca. 10 min.) werden nur noch die Signale des Intermediats (**I**), des 1-Methoxy-2,6-dimethyl-4-nitro-cyclohexa-2,5-dienylkations (**50**) und das schwache Signal des 2,6-Dimethyl-4-trinitromethylanisols (**51**) bei  $\delta = -23,6$  ppm in überhöhter Absorption und das schwache Signal des 1-Methoxy-2,6-dimethyl-2-nitro-cyclohexa-3,5-dienylkations (**48**) in Emission beobachtet (Abbildung 32b). Das nach 152 min. während der Bestrahlung aufgenommene  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum zeigt zusätzlich das Signal des bei der Reaktion gebildeten Nitroforms (**10**), welches nicht verstärkt ist (Abbildung 32c).

Die Bildung des 2,6-Dimethyl-4-nitroanisols (**47**), welches das einzige isolierbare Nitrierungsprodukt ist, erfolgt auf drei unterschiedlichen Wegen. In geringem Maße spielen die beim 2,6-Dimethylphenol (**20**) bereits dargestellten Reaktionswege eine Rolle (Abbildung 33).



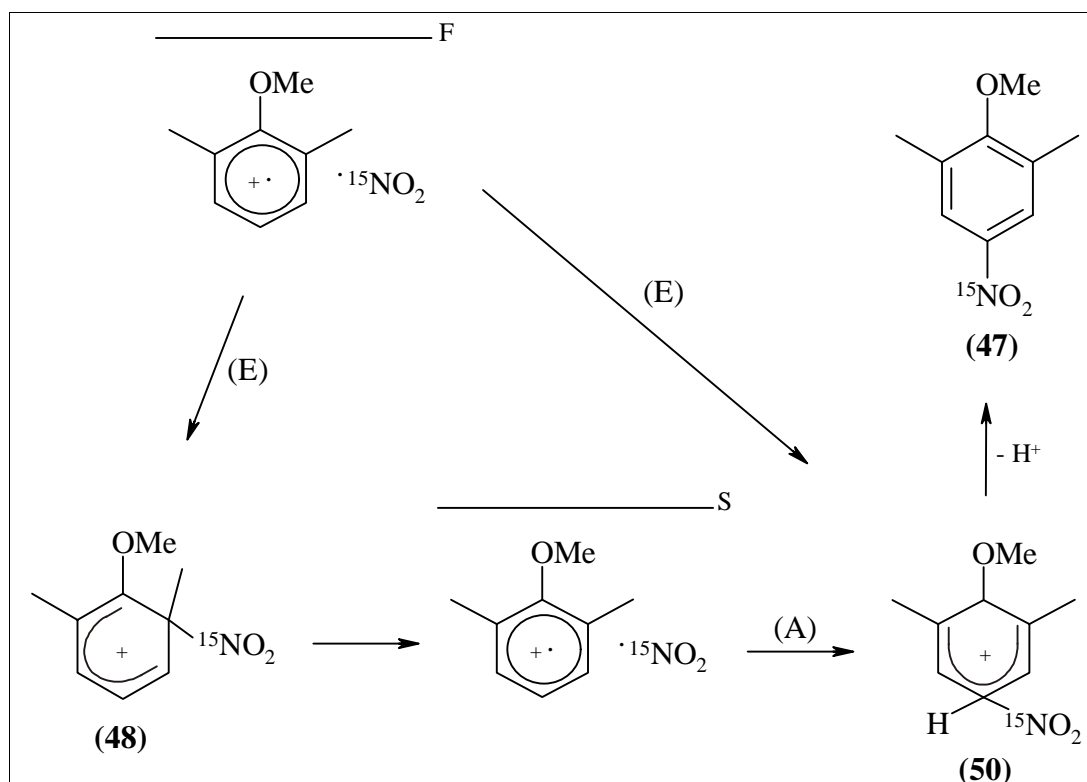


Abbildung (33) - Bildung des 2,6-Dimethyl-4-nitroanisols (47)

Dabei werden durch direkte Rekombination der Radikalpaare das 2,6-Dimethyl-4-nitroanisol (47) und das 1-Methoxy-2,6-dimethyl-2-nitro-cyclohexa-3,5-dienylkation (48) gebildet. Die Signale der beiden Produkte werden im  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum in Emission beobachtet. Beim 1-Methoxy-2,6-dimethyl-2-nitro-cyclohexa-3,5-dienylkation (48) kann aufgrund der Methylgruppe an der C2-Position keine Deprotonierung und Rearomatisierung stattfinden. Daher erfolgt wie beim 2,6-Dimethylphenol (20) unter Homolyse der C-N Bindung die radikalische Umwandlung zum 1-Methoxy-2,6-dimethyl-4-nitro-cyclohexa-2,5-dienylkation (50) über ein Singulett-Radikalpaar. Unter Deprotonierung kann dann das 2,6-Dimethyl-4-nitroanisol (47) freigesetzt werden. Die aufgebaute Kernpolarisation wird im  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum anhand eines überhöhten Absorptionssignals für das 2,6-Dimethyl-4-nitroanisol (47) bzw. das 1-Methoxy-2,6-dimethyl-4-nitro-cyclohexa-2,5-dienylkation (50) sichtbar. Gemessen an der Intensität des CIDNP-Signals von 1-Methoxy-2,6-dimethyl-2-nitro-cyclohexa-3,5-dienylkation (48) spielt die direkte Rekombination aber eine untergeordnete Rolle.

Der Hauptreaktionsweg zur Bildung des 2,6-Dimethyl-4-nitroanisols (**47**) besteht wie beim Anisol (**36**) in der Bildung einer trinitromethylierten Spezies. Dabei wird das 2,6-Dimethyl-1-methoxy-1-nitro-4-trinitromethylcyclohexa-2,5-dien (**49**) gebildet, für welches zu Beginn der Reaktion ein Emissionssignal beobachtet wird. Nach der 1. KAPTEINSchen Regel<sup>[43]</sup> wird das Signal durch direkte Rekombination eines Primärradikalpaares hervorgerufen. Als Folgeprodukt der Reaktion wird das 2,6-Dimethyl-4-trinitromethylanisol (**51**) beobachtet, welches durch Eliminierung von  $\text{H}^{15}\text{NO}_2$  (**8**) aus dem 2,6-Dimethyl-1-methoxy-1-nitro-4-trinitromethylcyclohexa-2,5-dien (**49**) entsteht<sup>[104]</sup>. Diese Reaktion führt nicht zu CIDNP-Effekten. Die Zuordnung des Substitutionsmusters für das 2,6-Dimethyl-4-trinitromethylanisol (**51**) bzw. das 2,6-Dimethyl-1-methoxy-1-nitro-4-trinitromethylcyclohexa-2,5-dien (**49**) erfolgt aufgrund der Bildung des 3,5-Dimethyl-4-methoxybenzonnitrils (**52**) als Nebenprodukt der Reaktion. Eine vergleichende Reaktion, bei der Dichlormethan (**15**) als Lösungsmittel verwendet wird, liefert ebenfalls das 2,6-Dimethyl-4-trinitromethylanisol (**51**) als Nebenprodukt, so daß eine Nebenreaktion mit dem Lösungsmittel Acetonitril (**2**) ausgeschlossen werden kann.

---

[104] C. P. Butts, L. Ebersson, M. P. Hartshorn, W. T. Robinson, D. J. Timmerman-Vaughan, *Acta Chem. Scand.* (1997) **51** 73.

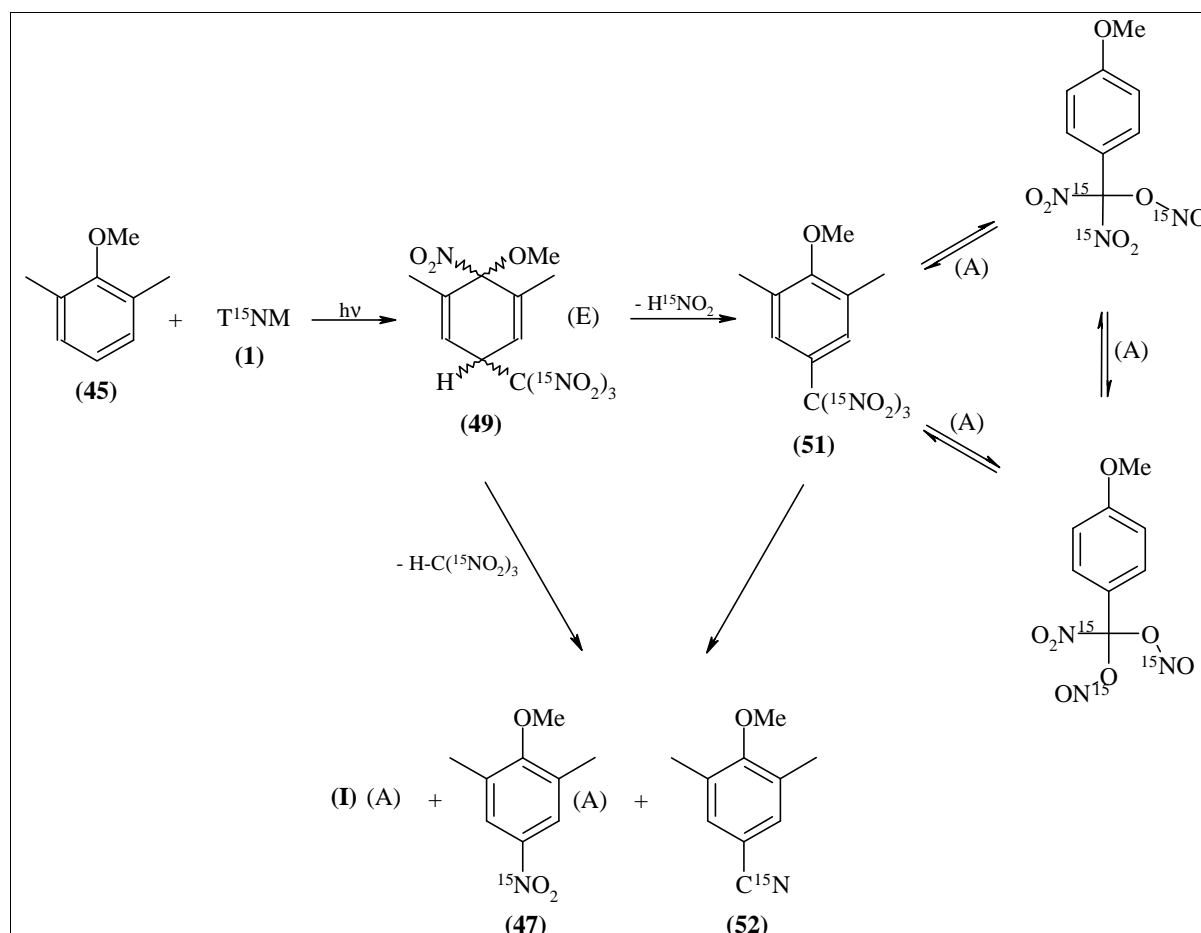


Abbildung (34) - Photochemische Nitrierung von 2,6-Dimethylanisol (46) mit  $T^{15}NM$  (1)

Der radikalische Zerfall des 2,6-Dimethyl-1-methoxy-1-nitro-4-trinitromethylcyclohexa-2,5-diens (49) bzw. des 2,6-Dimethyl-4-trinitromethylanisols (51) generiert ein Singulett-Radikalpaar unbekannter Zusammensetzung. Die Rekombination führt zum Intermediat (I) und dem 2,6-Dimethyl-4-nitrophenol (47), wobei für beide Produkte im  $^{15}N$ -NMR-Spektrum ein überhöhtes Absorptionssignal beobachtet wird.

Im Gegensatz zum Anisol (36) wird hier zusätzlich überhöhte Absorption für das Signal von 2,6-Dimethyl-4-trinitromethylanisol (51) beobachtet, was ein Indiz für die beim 2,6-Dimethylphenol (20) beschriebene Nitro-Nitrito Umlagerung ist. Daher ist anzunehmen, daß auch ein Teil des Intermediats (I) und des 2,6-Dimethyl-4-nitrophenols (47) durch Zerfall des 2,6-Dimethyl-4-trinitromethylanisols (51) gebildet wird.

Die qualitative Auswertung der CIDNP-Spektren wird durch die kinetische Interpretation der während der Bestrahlung aufgenommenen Spektren bestätigt. Die Intensitäten der Signale von

$T^{15}\text{NM}$  (**1**) und dem Intermediat (**I**) bzw. Nitroform (**10**) zeigen dabei eine lineare Abnahme bzw. Zunahme während der Bestrahlungsdauer von insgesamt 278 min, was auf eine Kinetik nullter Ordnung für diese Komponenten hindeutet. Die Signalintensität des 2,6-Dimethyl-4-nitroanisols (**47**) hingegen folgt einer Kinetik höherer Ordnung. Dieses Verhalten zeigt, daß (**47**) das Endprodukt mehrerer Folgereaktionen sein muß, die durch den raschen Zerfall der anfangs erwähnten Primärprodukte initiiert werden.

Dem Intermediat (**I**) kann keine Verbindung zugeordnet werden, da sie nach abgeschlossener Bestrahlung nicht mehr detektiert werden kann. Denkbar wäre eine oxidative Dealkylierung des 2,6-Dimethylanisols (**46**) zum 2,6-Dimethyl-4-nitrophenol (**21**), wie sie von RATHORE ET AL.<sup>[105]</sup> und BUTTS ET AL.<sup>[106]</sup> und von DIX und MOODIE<sup>[107]</sup> beobachtet wird. Dabei ist diese Reaktion als Folge der Bildung des 1-Methoxy-2,6-dimethyl-4-nitro-cyclohexa-2,5-dienylkations (**50**) anzusehen (vgl. Abbildung 33). Unter formaler Abspaltung eines Methylkations wird das 2,6-Dimethyl-4-nitrocyclohexa-2,5-dienon (**23**) gebildet, welches zum 2,6-Dimethyl-4-nitrophenol (**21**) abreagiert.

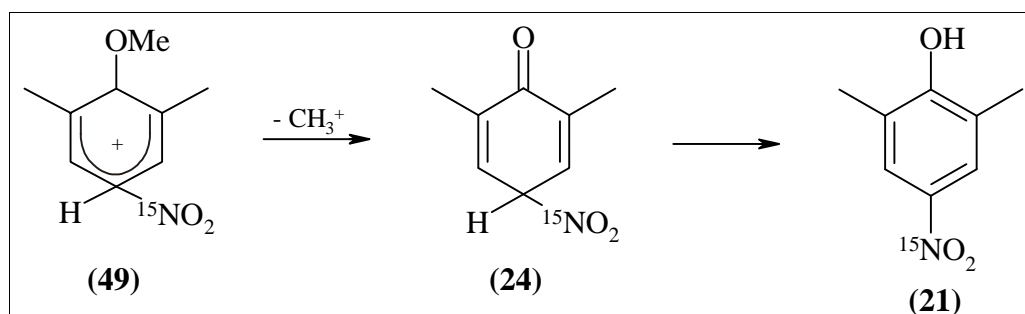


Abbildung (35) - Oxidative Dealkylierung eines Cyclohexadienylkation

Diese Reaktion kann aber wegen der chemischen Verschiebung des Signals von (**21**) ausgeschlossen werden (vgl. Kapitel 3.6.2). Die von KLAUKIEN<sup>[108]</sup> beschriebene Bildung des 2,6-Dimethyl-3-nitroanisols (**53**) wird ebenfalls nicht beobachtet. Es könnte es sich um ein instabiles Zwischenprodukt der Seitenkettennitrierung handeln, wie es von MASNOVI und KOCHI<sup>[109]</sup> bei der Nitrierung von methylsubstituierten Benzolen beobachtet wurde. Durch den Zerfall des 2,6-Dimethyl-1-methoxy-1-

[105] R. Rathore, E. Bosch, J. K. Kochi, *Tetrahedron* (1994) **50** 6727.

[106] C. P. Butts, L. Ebersson, M. P. Hartshorn, W. T. Robinson, *Acta Chem. Scand.* (1996) **50** 122.

[107] L. R. Dix, R. B. Moodie, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1992) 1097.

[108] H. Klaukien, Dissertation, Universität Dortmund 1994.

[109] J. M. Masnovi, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* (1989) **111** 2263.

nitro-4-trinitromethylcyclohexa-2,5-diens (**49**) bzw. des 2,6-Dimethyl-4-trinitromethylanisols (**51**) wird  $\text{NO}_2$  (**7**) freigesetzt, welches mit 2,6-Dimethylanisolradikalkationen zum 2,6-Dimethyl- $\alpha$ -nitroanisol (**54**) reagiert haben muß.

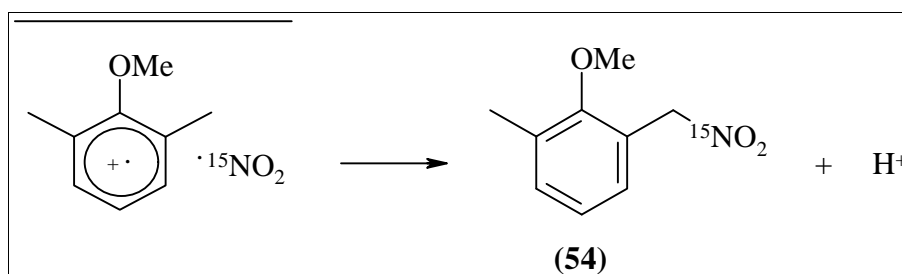


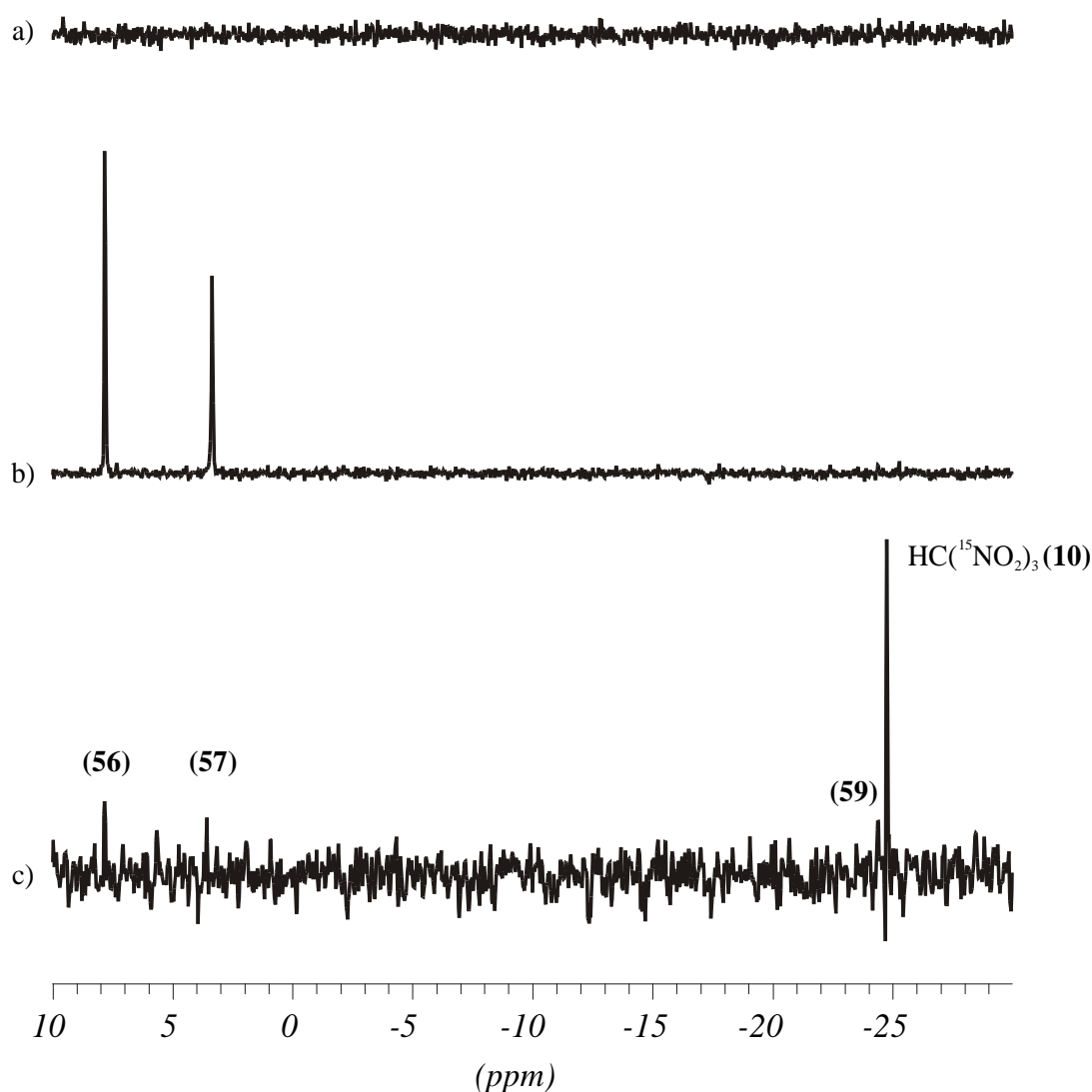
Abbildung (36) - Mögliche Seitenkettennitrierung

Der Verstärkungsfaktor für das 2,6-Dimethyl-4-nitroanisol (**47**) ergibt sich mit einer Relaxationszeit  $T_1 = 157$  s zu  $E_{exp} = 720$ . Er stimmt mit dem theoretisch ermittelten von  $E_{calc} = 1040$  mit einer Abweichung von 30 % überein. Der Mechanismus für die Bildung von 2,6-Dimethyl-4-nitroanisols (**47**) stimmt unter Berücksichtigung der beobachteten Signale mit dem beim Anisol (**36**) gezeigten Mechanismus überein. Durch die Blockierung der *ortho* Positionen wird die Rekombination eines Sekundärradikalkations mit  $\text{NO}_2$  (**7**) an der C2- bzw. C6-Position unterbunden. Es werden aber weitere nicht identifizierte Reaktionswege eröffnet, die zum Intermediat (**I**) führen. Die Reaktivität gegenüber dem 2,6-Dimethylphenol (**20**) ist in dieser Hinsicht und auch insgesamt wesentlich geringer. Das ist auch zu erwarten, da hier der stabilisierende Einfluß der Sauerstofffunktion, die im Falle des Phenols zur Bildung eines Cyclohexadienonderivats führt, nur durch Demethylierung wirksam werden könnte. Diese wird jedoch nicht beobachtet.

Die thermische Nitrierung mit Salpetersäure (**3**) wird an dieser Stelle nicht durchgeführt, da einerseits die Folgereaktionen des Intermediats (**I**) nicht abzuschätzen sind und zum anderen schon beim Anisol (**36**) gezeigt wurde, daß ein direkter Vergleich der Reaktionsmechanismen nur bedingt möglich ist. Wie an den Emissionslinien des 1-Methoxy-2,6-dimethyl-2-nitro-cyclohexa-3,5-dienylkations (**48**) zu sehen ist, findet auch direkte Rekombination statt. Das gleiche gilt auch für das 1-Methoxy-2,6-dimethyl-4-nitro-cyclohexa-2,5-dienylkation (**50**), wobei der Anteil an der Gesamtreaktion nicht ermittelt werden kann.

### 3.7.3 Nitrierung von 3,5-Dimethylanisol

Die photochemische Nitrierung von 3,5-Dimethylanisol (**55**) mit  $T^{15}\text{NM}$  (**1**) wird bei 293 K durchgeführt. Die Auswirkung der sterischen Abschirmung der C4-Position durch Methylgruppen an der C3- und C5-Position soll im Hinblick auf die bei den anderen Anisolen beobachtete Adduktbildung mit dem Trinitromethanidion (**12**) überprüft werden. Die  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektren der Reaktion sind in Abbildung (37) dargestellt.



**Abbildung (37)** - Photochemische Nitrierung von 3,5-Dimethylanisol (**55**) mit  $T^{15}\text{NM}$  (**1**); a) vor der Bestrahlung, b) 5 min. nach Beginn der Bestrahlung, c) nach abgeschlossener Reaktion

Vor Beginn der Bestrahlung können keine Signale beobachtet werden, die auf eine thermische Reaktion hindeuten würden. Während der Bestrahlung sind von Beginn an zwei Signale in überhöhter

Absorption zu beobachten, die dem 3,5-Dimethyl-2-nitroanisol (**56**) und dem 3,5-Dimethyl-4-nitroanisol (**57**) zugeordnet werden (Abbildung 37b). Ein Emissionssignal für das 1-Methoxy-3,5-dimethyl-1-nitro-2/4-trinitromethylcyclohexa-2/3,5-dien (**58**) wird nicht beobachtet. Ebenso ist während der Bestrahlung kein Signal einer trinitromethylierten Spezies zu beobachten. Allerdings wird das 3,5-Dimethyl-2/4-trinitromethylanisol (**59**) in geringer Konzentration im Produktspektrum detektiert (Abbildung 37c). Da als Nebenprodukt der Reaktion kein zu den anderen Anisolen vergleichbares Nitril nachgewiesen werden kann, ist die exakte Position der Trinitromethylgruppe unbekannt. Daher wird die Schreibweise 2/4 verwendet, um die möglichen Substitutionspositionen zu verdeutlichen.

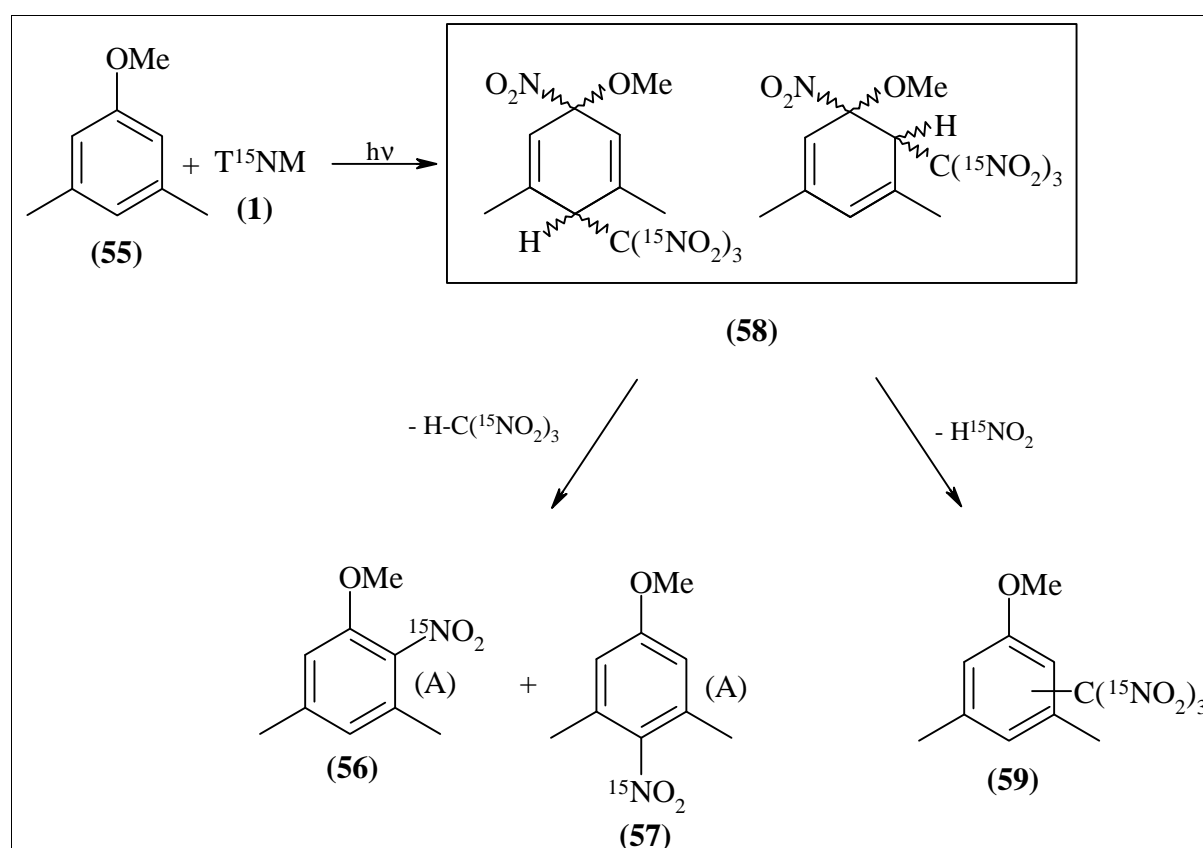


Abbildung (38) - Photochemische Nitrierung von 3,5-Dimethylanisol (**55**) mit  $T^{15}NM$  (**1**)

Nach MNDO Rechnungen kommen nur *ortho* und *para* Position des 3,5-Dimethylanisols (**55**) für den nukleophilen Angriff des Trinitromethanidions (**12**) in Frage<sup>[104]</sup>. Damit ist gezeigt, daß auch die photochemische Nitrierung des 3,5-Dimethylanisols (**55**) analog zum Anisol (**36**) verläuft. Der

Nachweis ist allerdings indirekt, da während der Bestrahlung keines der trinitromethylierten Intermediate nachgewiesen werden kann. Die Regioselektivität bleibt wie beim 3,5-Dimethylphenol (**32**) unbeeinflusst von der sterischen Abschirmung durch die Methylgruppen. Die Relaxationszeiten  $T_1$  werden direkt aus der Reaktionslösung bestimmt und betragen für das 3,5-Dimethyl-2-nitroanisol (**56**)  $T_1 = 181$  s und für das 3,5-Dimethyl-4-nitroanisol (**57**)  $T_1 = 207$  s. Die experimentell ermittelten Verstärkungsfaktoren ergeben sich für das 3,5-Dimethyl-2-nitroanisol (**56**) zu  $E_{exp} = 1201$  und für das 3,5-Dimethyl-4-nitroanisol (**57**) zu  $E_{exp} = 851$ . Der theoretische Verstärkungsfaktor liegt bei  $E_{calc} = 1298$  und stimmt mit einer maximalen Abweichung von 35 % mit den experimentell ermittelten Werten überein. Das unter Berücksichtigung der  $T_1$  Zeiten aus dem  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum entnommene Produktverhältnis von 3,5-Dimethyl-2-nitroanisol (**56**) zu 3,5-Dimethyl-4-nitroanisol (**57**) beträgt 1,4:1. Dieses Verhältnis wird auch nach der Aufarbeitung beobachtet und entspricht dem beim Anisol (**36**) ermittelten. Die von MOODIE ET AL.<sup>[110]</sup> durchgeführte Nitrierung mit Salpetersäure (**3**) in Essigsäureanhydrid (**60**) liefert ein Produktverhältnis von 0,5:1. In wässriger Salpetersäure (**3**) beobachten DRAPER und RIDD<sup>[111]</sup> ein Verhältnis von 0,8:1. Das Produktverhältnis ist bei der photochemischen Reaktion invertiert, was darauf hindeutet, daß die Nitrierung mit Salpetersäure (**3**) nicht mit der photochemischen Nitrierung verglichen werden kann. Daher wird wie beim 2,6-Dimethylanisol (**46**) auf eine Untersuchung der thermischen Reaktion verzichtet.

#### 3.7.4 Nitrierung von 2-Methoxyanisol

Das 2-Methoxyanisol (**61**) gehört zu den Dialkoxybenzolen, deren Nitrierung zu den häufig untersuchten Reaktionen gehören<sup>[18]</sup>. Durch die zusätzliche Methoxygruppe wird die Elektronendichte im aromatischen System erhöht. Darüber hinaus wirken die freien Elektronenpaare am Sauerstoff mesomer stabilisierend auf das bei der Reaktion gebildete Radikalkation, während Methylgruppen nur induktiv stabilisierend wirken können. Sowohl für die photochemische Nitrierung von 2-Methoxyanisol (**61**) mit TNM (**1**) als auch die thermische Nitrierung mit Salpetersäure (**3**) ist bei SANKARARAMAN ET AL.<sup>[18]</sup> ausschließlich das 2-Methoxy-4-nitroanisol (**62**) als Produkt

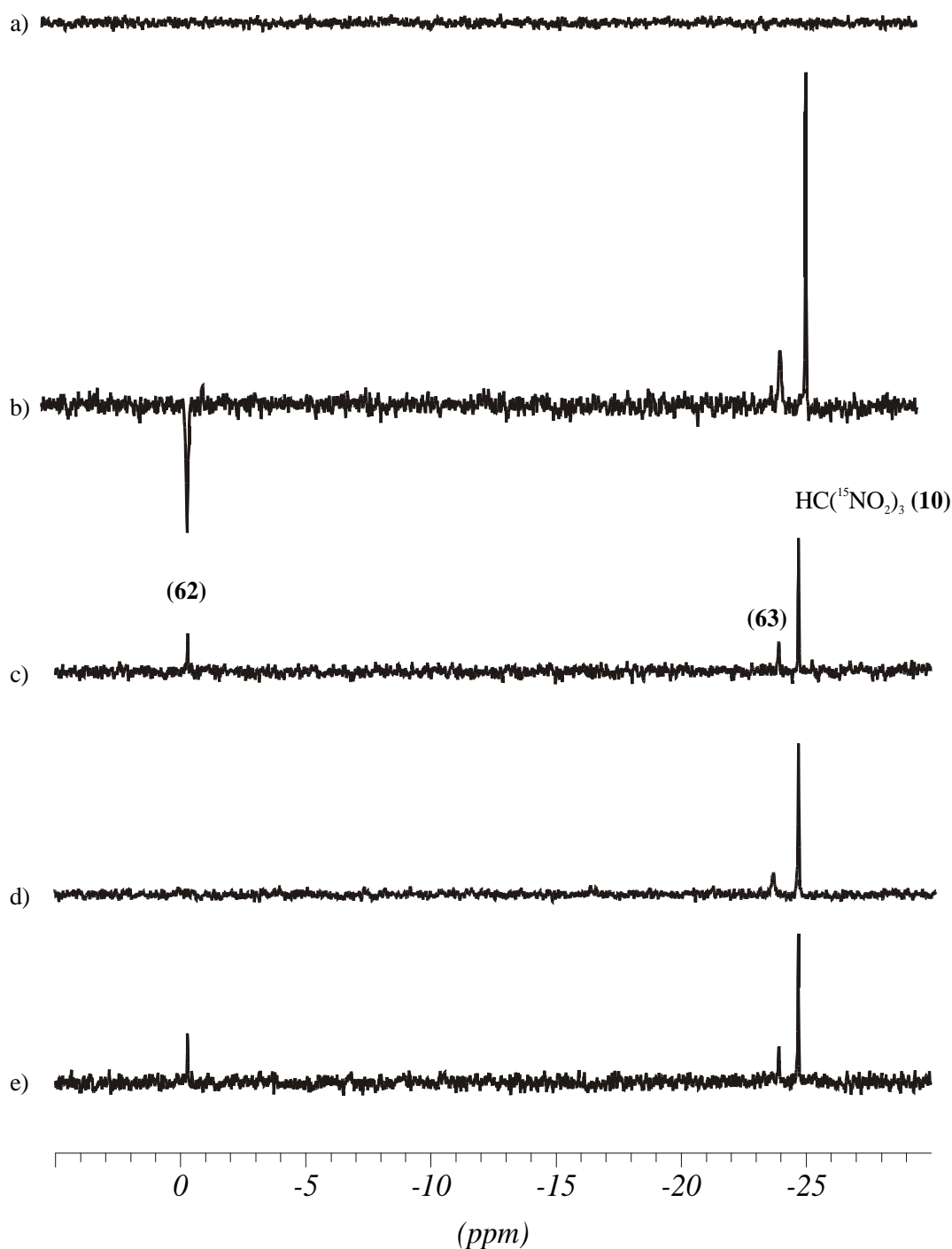
---

[110] R. B. Moodie, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1978) 318.

[111] M. R. Draper, J. H. Ridd, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1981) 94.



beschrieben. Für die photochemische Variante der Reaktion konnte der radikalische Verlauf der Reaktion dort anhand von UV-VIS-Spektren bestätigt werden. Der in Abbildung (3) dargestellte Mechanismus wurde daher angenommen. BUTTS ET AL.<sup>[101]</sup> haben für dieselbe photochemische Reaktion bei 253 K intermediär Trinitromethylierung an der C4-Position beobachtet. Ein <sup>15</sup>N-CIDNP-Experiment soll das bestätigen und eventuell weitere mechanistische Details aufklären. Die <sup>15</sup>N-NMR-Spektren vor, während und nach der photochemischen Nitrierung von 2-Methoxyanisol (**61**) mit T<sup>15</sup>NM (**1**) in Acetonitril (**2**) bei 293 K sind in Abbildung (39) dargestellt.



**Abbildung (39)** - Photochemische Nitrierung von 2-Methoxyanisol (**61**) mit  $T^{15}\text{NM}$  (**1**) bei 293 K; a) vor der Bestrahlung, b) 5 min. nach Beginn der Bestrahlung, c) ohne Bestrahlung, d) nach 140 min. der Bestrahlung, e) 2 h nach Reaktionsende

Vor Beginn der Bestrahlung können keine Signale beobachtet werden, die auf eine thermische Reaktion hindeuten würden (Abbildung 39a). Das zweite Spektrum zeigt das Signal des 2-Methoxy-4-nitroanisols (**62**) 5 min. nach Beginn der Bestrahlung in Emission, was nach der 1. KAPTEINSchen

Regel<sup>[43]</sup> auf eine direkte Rekombination eines durch Bestrahlung erzeugten Radikalpaares schließen läßt. Des weiteren sind die überhöhten Absorptionssignale des Nitroforms (**10**) und des 2-Methoxy-4-trinitromethylanisols (**63**) zu sehen (Abbildung 39b). Wird die Bestrahlung nach 40 min. unterbrochen und nach einer Ruhezeit von 10 min. ein Spektrum ohne Bestrahlung aufgenommen, so zeigt das Signal des 2-Methoxy-4-nitroanisols (**62**) überhöhte Absorption (Abbildung 39c). Bei Fortsetzung der Bestrahlung ist wieder das Emissionssignal zu sehen, bis nach einer Gesamtbestrahlungsdauer von 140 min. kein Signal mehr für das 2-Methoxy-4-nitroanisol (**62**) beobachtet wird (Abbildung 39d). Die Signale des Nitroforms (**10**) und des 2-Methoxy-4-trinitromethylanisols (**63**) zeigen während der gesamten Dauer des Experimentes überhöhte Absorption (Abbildung 39a-d). Das Produktspektrum wird 120 min. nach beendeter Bestrahlung aufgenommen und zeigt die Signale des 2-Methoxy-4-nitroanisols (**62**), des Nitroforms (**10**) und des 2-Methoxy-4-trinitromethylanisols (**63**).

Die unterschiedliche Phase des Signals von 2-Methoxy-4-nitroanisol (**62**) bei den verschiedenen Reaktionsbedingungen zeigt, daß wie beim Anisol (**36**) die direkte Rekombination des 2-Methoxyanisolradikalkations mit  $\text{NO}_2$  (**7**) in Konkurrenz zur Nitro-trinitromethylierung steht. Durch die formale Addition des  $\text{T}^{15}\text{NM}$  (**1**) an das 2-Methoxyanisol (**61**) wird ein nitro-trinitromethylsubstituiertes Cyclohexadienderivat gebildet. Die anschließende Eliminierung von  $\text{H}^{15}\text{NO}_2$  (**8**) führt zum 2-Methoxy-4-trinitromethylanisol (**63**). Für das das nitro-trinitromethylsubstituierte Intermediat wird kein polarisiertes Signal beobachtet, da dieses schnell zum 2-Methoxy-4-trinitromethylanisol (**63**) abreagiert.

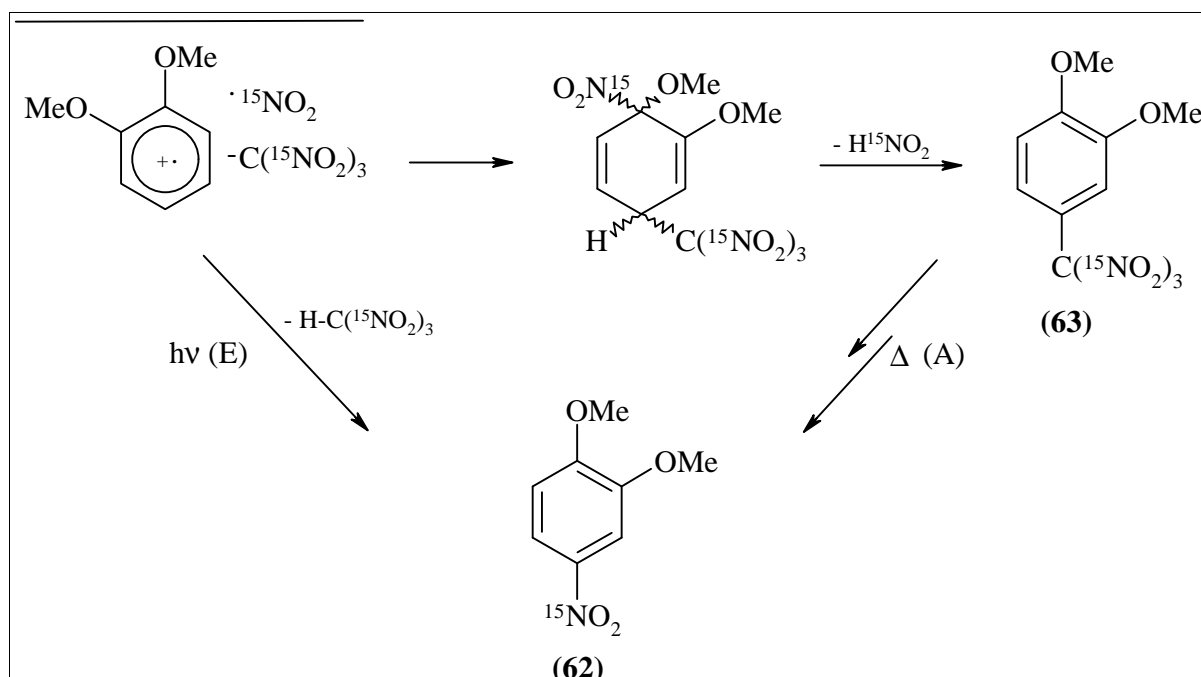


Abbildung (40) - Photochemische Nitrierung von 2-Methoxyanisol (61) mit  $T^{15}NM$  (1)

Ohne Bestrahlung zerfällt das 2-Methoxy-4-trinitromethylanisol (63) thermisch zum 2-Methoxy-4-nitroanisol (62), wobei das Signal von (62) in überhöhter Absorption erscheint. Nach der 1. KAPTEINSchen Regel<sup>[43]</sup> ist die Polarisation in Singuletttrradikalpaaren durch homolytische C-N Dissoziation entstanden. Dies geht aus dem dritten Spektrum hervor, welches nach einer Gesamtbestrahlungsdauer von 40 min. ohne Bestrahlung aufgenommen ist (Abbildung 39c). Die Zersetzung des 2-Methoxy-4-trinitromethylanisols (63) folgt der bereits beschriebenen Nitro-Nitrito-Umlagerung, was die überhöhten Absorptionssignale des 2-Methoxy-4-trinitromethylanisols (63) und des Nitroforms (10) erklärt. Bei Fortsetzung der Bestrahlung wird für das 2-Methoxy-4-nitroanisol (62) kein Signal mehr beobachtet, was auf eine Auslöschung der CIDNP-Effekte wie beim 2,6-Dimethylphenol (20) zurückzuführen ist. Die Analyse des Reaktionsgemisches 2 h nach beendeter Bestrahlung zeigt, daß 60 % des 2-Methoxyanisols (61) umgesetzt sind. Davon werden 61 % 2-Methoxy-4-nitroanisol (62) und 39 % 2-Methoxy-4-trinitromethylanisol (63) gebildet. Nach 72 h kann (63) nicht mehr nachgewiesen werden. Es hat sich vollständig thermisch zum 2-Methoxy-4-nitroanisol (62) umgesetzt. Eine zu den anderen Anisolen analoge Umwandlung der Trinitromethylspezies zum Nitril kann weder hier noch in vergleichenden Experimenten in Acetonitril (2) und Dichlormethan (15) beobachtet werden. Im Anfangsstadium der Bestrahlung ist demnach die Rekombinationsrate von Primärradikalpaaren höher, während mit fortschreitender Dauer

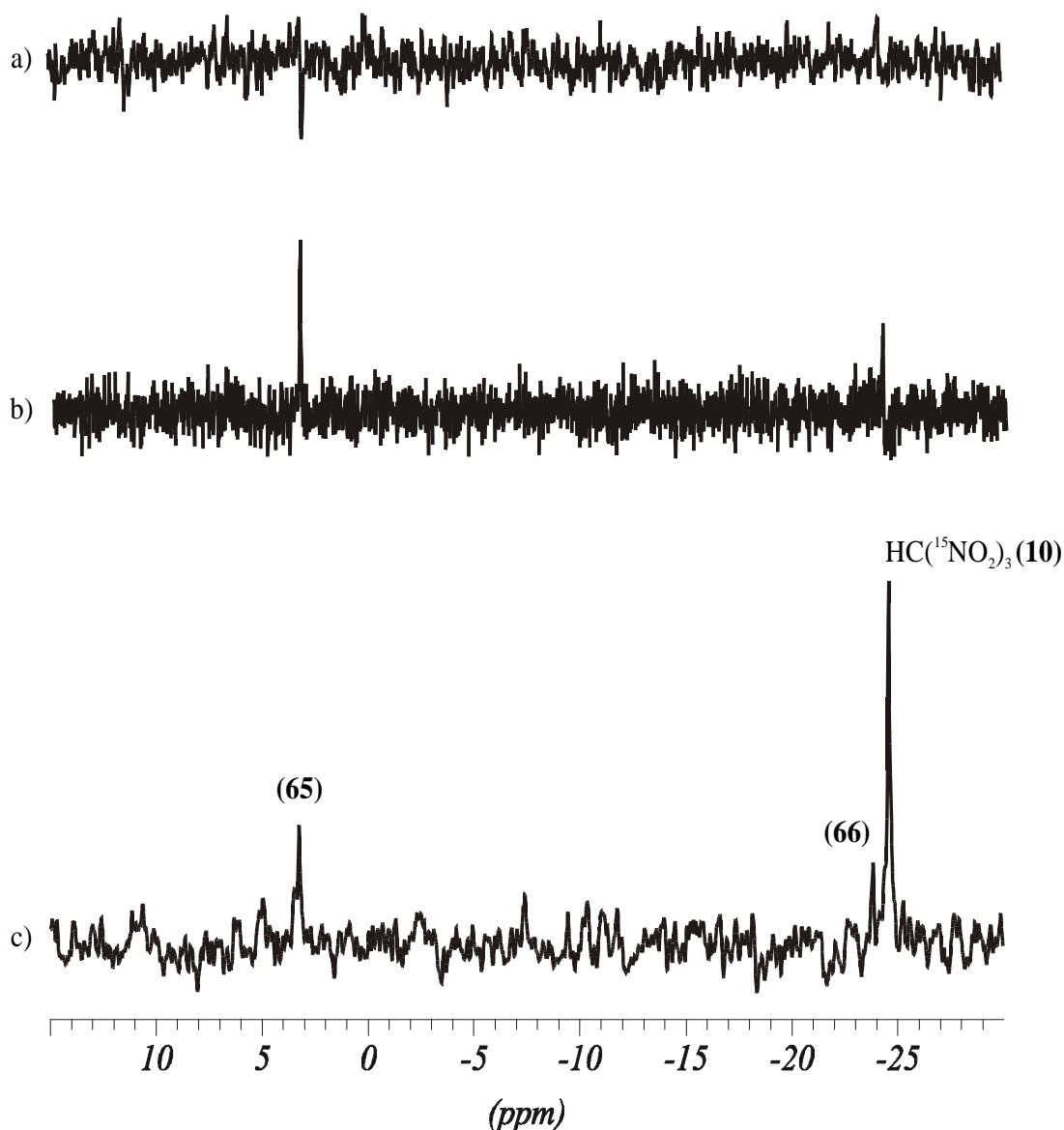
der Bestrahlung die Bildung des trinitromethylsubstituierten Produkts bevorzugt ist. Das Ergebnis deckt sich mit den bei BUTTS ET AL.<sup>[101]</sup> beschriebenen Daten, wobei erst durch die <sup>15</sup>N-CIDNP-Untersuchungen der Einfluß des 2-Methoxy-4-trinitromethylanisols (**63**) während der Reaktion richtig ermittelt werden kann.

Bei vergleichenden thermischen Experimenten konnten sowohl SANKARARAMAN ET AL.<sup>[18]</sup> als auch LEHNIG<sup>[53]</sup> unter verschiedenen Reaktionsbedingungen zeigen, daß bei der Nitrierung von 2-Methoxyanisol (**61**) ausschließlich das 2-Methoxy-4-nitroanisol (**62**) gebildet wird. Die Nitrierung erfolgt dort durch direkte Rekombination des 2-Methoxyanisolradikalkations mit NO<sub>2</sub> (**7**) und liefert ein Emissionssignal für das 2-Methoxy-4-nitroanisol (**62**) im <sup>15</sup>N-NMR-Spektrum. Darüber hinaus konnte LEHNIG<sup>[53]</sup> anhand von <sup>15</sup>N-CIDNP-Untersuchungen Verstärkungsfaktoren für die Nitrierung mit Salpetersäure (**3**) in Acetonitril (**2**) ( $E_{exp} = -605$ ) und salpetriger Säure (**8**) in Essigsäure (**9**) ( $E_{exp} = -773$ ) bestimmen. Für die hier untersuchte photochemische Reaktion kann kein experimenteller Verstärkungsfaktor angegeben werden, da der genaue Anteil der Trinitromethylierungsreaktion an der Gesamtreaktion nicht bekannt ist. Wenn man diese jedoch am Anfang der Bestrahlung vernachlässigt würde  $E_{exp} = -537$  betragen, was 60 % unter dem theoretischen Wert von  $E_{calc} = -1274$  liegt. Da die Verstärkungsfaktoren der photochemischen Reaktionen erfahrungsgemäß 30-50 % unter dem theoretischen Wert liegen, sollte der Anteil der Trinitromethylierung zu Beginn der Bestrahlung ca. 30 % betragen.

### 3.7.5 Nitrierung von 3,4-Dimethoxytoluol

Beim 3,4-Dimethoxytoluol (**64**) ist wie bei den verwendeten Phenolen und Anisolen die eigentliche Substitutionsposition bei der Nitrierung durch eine Methylgruppe blockiert. <sup>15</sup>N-CIDNP-Experimente der photochemischen Nitrierung mit T<sup>15</sup>NM (**1**) in Acetonitril (**2**) sollen die Regioselektivität der Reaktion unter diesen Bedingungen zeigen.

Die Reaktion läuft bei 293 K sehr schnell ab, so daß einerseits die Temperatur auf 263 K und der Laser auf 1/5 der bisherigen Leistung eingestellt wird. Das liegt an der im Vergleich zu den anderen Substraten mehr als doppelt so großen Lichtabsorption, wie die durch UV-VIS-Spektroskopie ermittelten Extinktionskoeffizienten für dieses System zeigen. Die <sup>15</sup>N-NMR-Spektren sind in Abbildung (41) dargestellt.



**Abbildung (41)** -  $^{15}\text{N}$ -NMR Spektren der Nitrierung von 3,4-Dimethoxytoluol (**64**) mit  $T^{15}\text{NM}$  (**1**) in Acetonitril (**2**) bei 263 K; a) zu Beginn der Bestrahlung, b) während der Bestrahlung, c) nach der Bestrahlung

Auch unter den modifizierten Bedingungen beträgt der Umsatz der Reaktion nach 20 min. bereits 81 % und die beobachteten Effekte sind nur sehr schwach. Direkt zu Beginn der Reaktion wird für ca. 3 min. das Signal des 4,5-Dimethoxy-2-nitrotoluols (**65**) in Emission beobachtet (Abbildung 41a). Danach tritt dieses Signal nur noch in überhöhter Absorption auf (Abbildung 41b). Im Produktspektrum, welches 5 h nach beendeter Bestrahlung aufgenommen wurde, sind die Signale des 4,5-Dimethoxy-2-nitrotoluols (**65**), des Nitroforms (**10**) und des 4,5-Dimethoxy-2-trinitromethyltoluols (**66**) zu sehen.

Zu Beginn der Bestrahlung überwiegt, wie beim 2-Methoxyanisol (**61**), die direkte Rekombination des 2-Methoxyanisolradikalkations mit  $\text{NO}_2$  (**7**). Die Änderung der Phase des CIDNP-Signals nach ca. 3 min. weist auf die Bildung einer intermediären nitro-trinitromethylsubstituierten Spezies hin. Im folgenden spielt die direkte Rekombination keine Rolle mehr. Der exakte Modus der Addition von TNM (**1**), der zu diesem Intermediat führt, kann nicht festgestellt werden, jedoch ist eine 1,4-Addition beim ähnlich aufgebauten 2-Methoxyanisol (**61**) beobachtet worden<sup>[101]</sup> und somit auch hier wahrscheinlich.

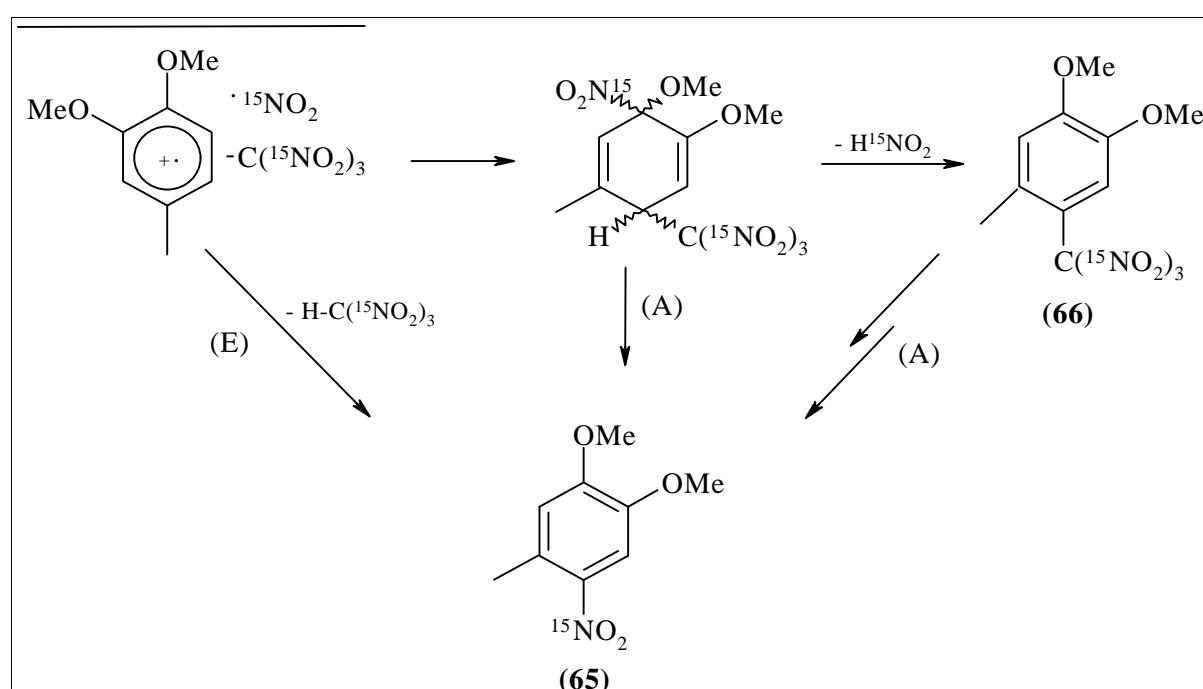


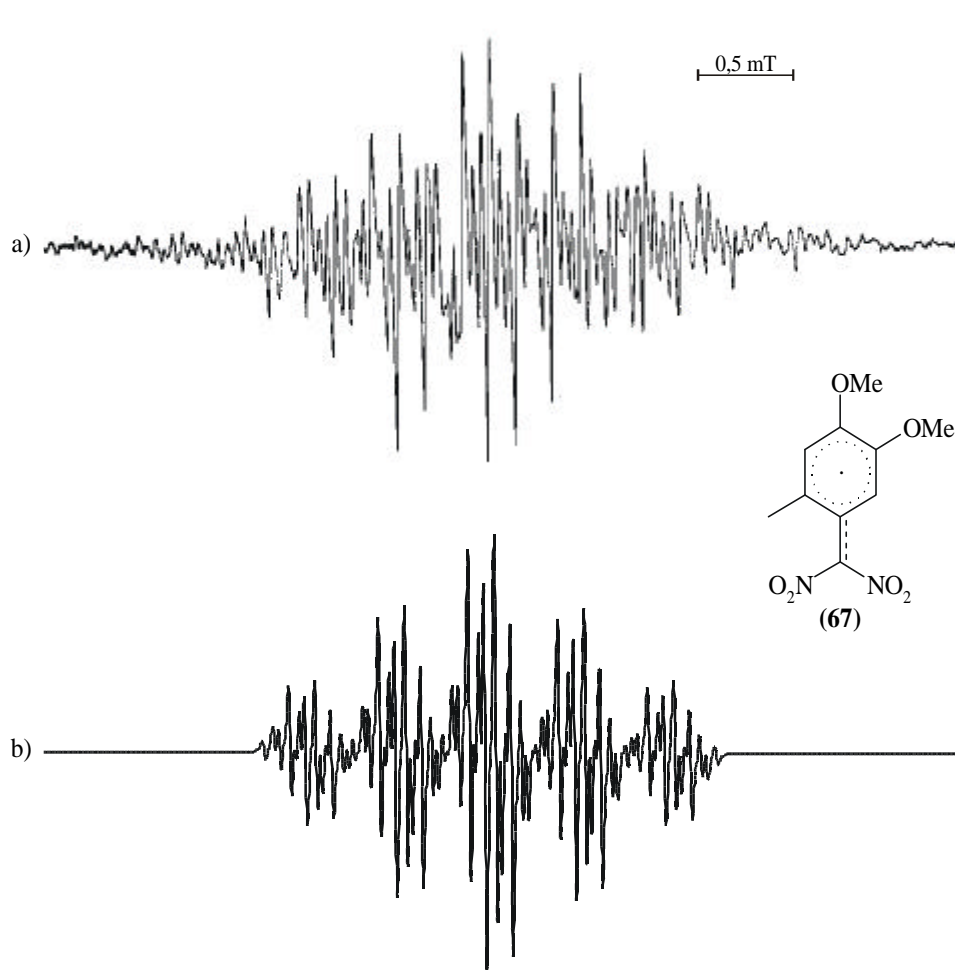
Abbildung (42) - Photochemische Nitrierung von 3,4-Dimethoxytoluol (**64**) mit  $T^{15}\text{NM}$  (**1**)

Das nitro-trinitromethylsubstituierte Intermediat zerfällt sehr schnell unter Eliminierung von  $\text{HNO}_2$  (**8**) zum 4,5-Dimethoxy-2-trinitromethyltoluol (**66**), wie es bei den anderen Anisolen beobachtet wird. Daher wird im Produktspektrum ein schwaches Signal für das 4,5-Dimethoxy-2-trinitromethyltoluol (**66**) beobachtet. Da keine CIDNP-Signale für das nitro-trinitromethylsubstituierte Intermediat oder das 4,5-Dimethoxy-2-trinitromethyltoluol (**66**) während der Bestrahlung beobachtet werden, kann nicht geklärt werden wie das 4,5-Dimethoxy-2-nitrotoluol (**65**) entsteht.

Die  $g$ -Faktordifferenz von  $\text{NO}_2$  (**7**) und dem Radikalkation des 3,4-Dimethoxytoluols (**64**) ist mit  $\Delta g = 0,0005$  wesentlich kleiner als bei den übrigen Substraten. Im Verhältnis zur Relaxationszeit  $T_1 = 135$  s ist die Gesamtdauer der Reaktion gering. Beides führt dazu, daß die beobachteten

CIDNP-Effekte sehr schwach sind. Der experimentelle Verstärkungsfaktor ergibt sich daher zu  $E_{exp} = 158$  und der theoretische beträgt  $E_{calc} = 300$ . Das entspricht einer Abweichung von 47 % vom theoretisch berechneten Wert.

Zur genaueren Untersuchung der Zwischenschritte wird ein ESR-Spektrum während der Reaktion aufgenommen. Dies ist für diesen Fall möglich, da die Lichtausbeute sehr hoch und eine genügend große stationäre Konzentration an Radikalen eingestellt werden kann. Dazu wird eine Probe mit 3,4-Dimethoxytoluol (**64**) und TNM (**1**) in Acetonitril (**2**) im ESR-Spektrometer bestrahlt.



**Abbildung (43)** - a) ESR-Spektrum während der Bestrahlung von 3,4-Dimethoxytoluol (**64**) und TNM (**1**) in Acetonitril (**2**); b) simuliertes ESR-Spektrum von (**67**)

Das erhaltene Spektrum ist nicht symmetrisch, was auf eine Überlagerung von Spektren schließen läßt.



Das zentrale Quintett von Dubletts wird dem intermediär gebildeten 4,5-Dimethoxy-2-dinitromethyltoluolradikal (**67**) zugeordnet. Dieses entsteht bei der Nitro-Nitrito Umlagerung aus dem 4,5-Dimethyl-2-trinitromethyltoluols (**66**) durch Abspaltung von  $\text{NO}_2$  (**7**)<sup>[112]</sup>. Die Kopplung der beiden Stickstoffatome der Dinitromethylgruppe bewirken eine Quintettstruktur des Spektrums mit einer Kopplungskonstanten von  $a_N = 0,47$  mT. Dieses ist durch die Ringprotonen und die Methyl- und Methoxygruppen in ein Dublett von Triplets von Quartetts mit den Kopplungskonstanten  $a_H = 0,05$  mT,  $a_H = 0,08$  mT und  $a_H = 0,14$  mT aufgespalten. Das mit diesen Kopplungskonstanten simulierte Spektrum stimmt mit der Grundstruktur des gemessenen Spektrums überein (vgl. Abbildung 43). EBERSON ET AL.<sup>[113]</sup> haben an ESR-Spektren von "spin trapping" Reaktionen gezeigt, daß intermediär gebildete Nitro-trinitromethylspezies Trinitromethylradikale freisetzen, welche mit  $\alpha$ -Phenyl-N-tertbutylnitron (**68**) abgefangen werden können. Diese liefern ein charakteristisches Triplett von Dubletts mit Hyperfeinkopplungskonstanten von  $a_N = 1,5$  mT und  $a_H = 0,5$  mT<sup>[114]</sup>. Die Substruktur des ESR-Spektrums ist wahrscheinlich dem 3,4-Dimethoxytoluolradikalkation zuzuordnen, welches ein ca. 5 mT breites Spektrum erzeugt. Dieses ist aber zu schwach für eine genaue Interpretation. Die alternative Darstellung des 3,4-Dimethoxytoluolradikalkations durch Bestrahlung in Gegenwart von Quecksilbertrifluoracetat (**69**) oder Verwendung von 2,3-Dichlor-4,5-dicyanobenzochinon (**70**) in Trifluoressigsäure (**71**) oder 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan-2-ol (**72**) liefert ein 5 mT breites Spektrum, welches nicht aufgelöst ist. Eine detaillierte Analyse ist daher nicht möglich.

Der Nachweis des 4,5-Dimethoxy-2-dinitromethyltoluolradikals (**67**) und die aufgenommenen CIDNP-Spektren zeigen für das 3,4-Dimethoxytoluol (**64**), daß die Polarisation im Nitroprodukt durch radikalische Folgereaktionen des 4,5-Dimethyl-2-trinitromethyltoluols (**66**) entstanden sein muß. Die Abspaltung von  $\text{NO}_2$  (**7**) aus dem 4,5-Dimethyl-2-trinitromethyltoluol (**66**) ist ein Teilschritt der Nitro-Nitrito-Umlagerung, wobei dort bereits ein radikalischer Mechanismus vermutet wurde<sup>[115]</sup>. Im  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum wird daher ein überhöhtes Absorptionssignal für das 4,5-Dimethoxy-2-nitrotoluol (**65**) beobachtet. Es liegt nahe, daß alle anderen untersuchten Anisole, die kein CIDNP-Signal für ein nitro-trinitromethylsubstituiertes Intermediat zeigen, auf dieselbe Weise nitriert werden.

---

[112] L. Ebersson, F. Radner, *J. Am. Chem. Soc.* (1991) **113** 5825.

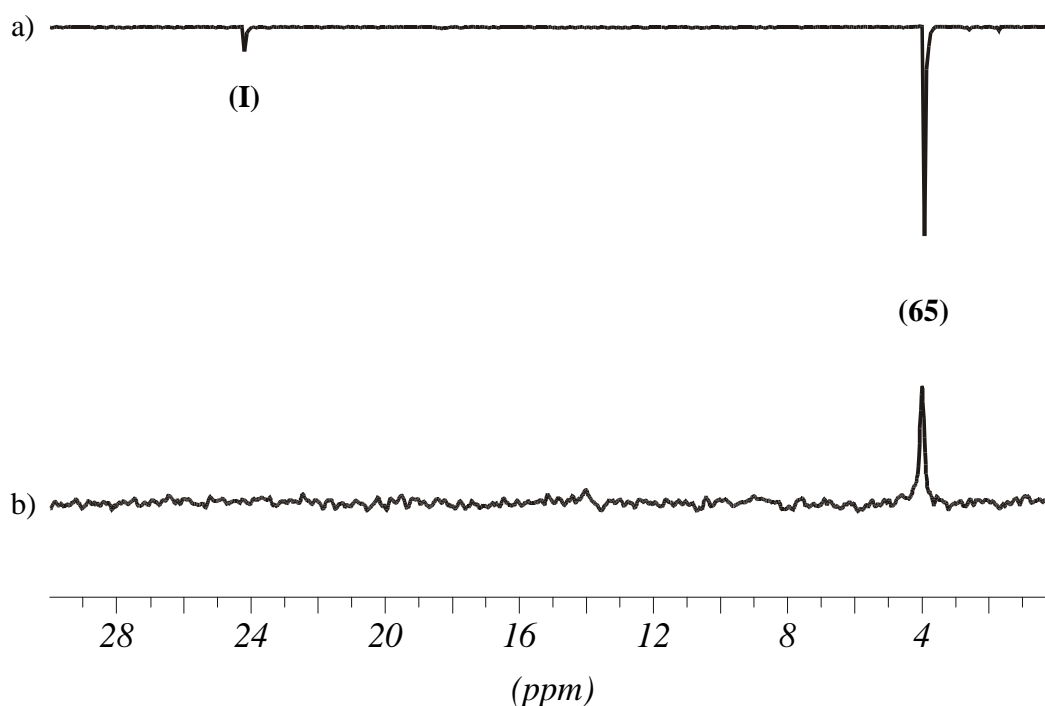
[113] L. Ebersson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1992) 1807.

[114] L. V. Oklobystina, V. A. Tuyrikov, B. I. Shapiro, Ya. K. Syrkin, A. A. Fainzil'berg, *Bull. Acad. Sci. USSR, Ser. Chem. (Engl. Trans.)* (1975) 2323.

[115] L. Ebersson, M. P. Hartshorn, F. Radner, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1992) 1799.

Dabei ist der Zerfall der Trinitromethylgruppe unter Abspaltung von  $\text{NO}_2$  (**7**) der erste Schritt einer Reihe von Folgereaktionen. Leider werden bei der Bestrahlung vergleichbarer Proben der anderen Anisole im ESR-Spektrometer keine Signale beobachtet, da die stationäre Konzentration der gebildeten Radikale zu gering ist.

Die thermische Nitrierung von 3,4-Dimethoxytoluol (**64**) mit Salpetersäure (**3**) in Acetonitril (**2**) läuft bei 293 K innerhalb einer Stunde ab. Die  $^{15}\text{N}$ -NMR Spektren während und nach der Reaktion sind in Abbildung (44) dargestellt.



**Abbildung (44)** - Nitrierung von 3,4-Dimethoxytoluol (**64**) mit  $\text{H}^{15}\text{NO}_3$  (**3**) in Acetonitril (**2**) bei 293 K; a) bei maximalem CIDNP-Effekt, b) nach abgeschlossener Reaktion

Das 4,5-Dimethoxy-2-nitrotoluols (**65**) und ein Intermediat (**I**) sind in Emission zu beobachten, was nach der 1. KAPTEINSchen Regel<sup>[43]</sup> auf die Rekombination von F-Paaren schließen läßt. Wie beim 3,5-Dimethylphenol (**32**) wird bei  $\delta = 210$  ppm ein überhöhtes Absorptionssignal für das  $^{15}\text{NO}_2^-$  beobachtet. Dieses tritt ca. 5 min. nach Beginn und dann während der gesamten Dauer der Reaktion auf. Jegliche CIDNP-Effekte werden durch Zugabe von Natriumazid (**31**) ausgelöscht, was auf einen durch salpetrige Säure (**8**) katalysierten Mechanismus (NAC) bei dieser Reaktion schließen läßt (vgl.

Abbildung 21). Erst in konzentrierten Mineralsäuren findet nach OBERLIN<sup>[116]</sup> die Reaktion spontan zum 4,5-Dimethoxy-2-nitrotoluol (**65**) statt. Dabei wurde eine tief rote Farbe der Lösung beobachtet, was ein zusätzlicher Hinweis auf eine radikalische Reaktion ist. Die Bildung des Intermediats (**I**) kann wie beim 3,5-Dimethylphenol (**32**) durch *ipso* Substitution an der C1-Position erklärt werden<sup>[74]</sup>. Ebenso ist die *ipso* Substitution an der C4- bzw. C3-Position möglich<sup>[93]</sup>. Das wird auch durch MNDO Rechnungen zur Spindichte Verteilung am 3,4-Dimethoxytoluolradikalkation belegt. Diese Reaktion spielt aber eine untergeordnete Rolle und der beobachtete CIDNP-Effekt ist um den Faktor zehn kleiner als der des 4,5-Dimethoxy-2-nitrotoluols (**62**). Da es sich um eine schnelle Reaktion handelt, die innerhalb einer Stunde abläuft, ist sofort nach Zugabe der Salpetersäure (**3**) der maximale CIDNP-Effekt zu beobachten. Damit wird der experimentelle Verstärkungsfaktor für (**62**) nach Gleichung (6) bestimmt, und man erhält  $E_{exp} = -291$  ( $T_I = 135$  s). Der theoretische Verstärkungsfaktor liegt wegen der geringen Differenz der *g*-Faktoren von NO<sub>2</sub> (**7**) und 3,4-Dimethoxytoluol (**64**) bei  $E_{calc} = -330$  und stimmt mit einer Abweichung von 22 % mit dem experimentellen überein. Die Abweichung zur photochemischen Reaktion beträgt 45 % und liegt somit im Bereich der bisher beobachteten Abweichungen.

---

[116] M. Oberlin, *Arch Pharm.* (1925) 641.

### 3.8 Zusammenfassung

In dieser Arbeit sind zahlreiche Phenole und Anisole photochemisch mit  $T^{15}\text{NM}$  (**1**) und thermisch mit  $\text{H}^{15}\text{NO}_3$  (**3**) in Acetonitril (**2**) nitriert worden. Dabei wurden die Reaktionsmechanismen im Hinblick auf die Reaktivität, die Regioselektivität und den Einfluß des Substitutionsmusters der Aromaten mittels  $^{15}\text{N}$ -CIDNP-Spektroskopie untersucht. Die Gemeinsamkeiten und Unterschiede bei den verwendeten Nitrierungsmethoden werden im folgenden noch einmal herausgestellt.

Die untersuchten Phenole werden leicht unter Bildung eines Phenoxyradikals durch das Nitrierungsreagenz oxidiert. Der Unterschied in den Oxidationspotentialen ( $\pm 0,14\text{ V}$ ) fällt dabei nur geringfügig ins Gewicht. Die Bildung des Phenoxyradikals ist der erste Schritt aller Reaktionen, wobei es keine Rolle spielt, ob es sich um eine photochemisch oder thermisch induzierte Reaktion handelt. Der zweite Schritt ist in allen Fällen die Rekombination des Phenoxyradikals mit Stickstoffdioxid (**7**) zum *ortho*- bzw. *para*-substituierten Nitroprodukt. Anhand von MNDO Rechnungen für die Radikale wird eine hohe positive Spindichte in den *ortho* und der *para* Position ermittelt, was die experimentellen Ergebnisse bestätigt. Die  $^{15}\text{N}$ -CIDNP-Signale der Produkte werden in den Spektren sowohl für die photochemische als auch für die thermische Nitrierung in Emission beobachtet. Im einzelnen hängen die dann auftretenden Folgereaktionen unmittelbar vom Substitutionsgrad und -muster der Phenoxyradikale ab. Die Reaktivität der Phenole nimmt mit zunehmendem Substitutionsgrad am Aromaten ab. Das wird bei den photochemischen Reaktionen an den ermittelten S/N-Verhältnissen und bei den thermischen Reaktionen an der Reaktionsdauer deutlich. Diese verlängert sich durch die Einführung von Methylgruppen um den Faktor 4-6. Das Substitutionsmuster hat einen wesentlichen Einfluß auf die Produktverteilung und den Mechanismus. Insbesondere beim 2,6-Dimethylphenol (**20**) wird das deutlich. Hier tritt intermediär *ipso* Substitution an der *ortho* Position auf. Das dadurch gebildete 2-Methyl-2-nitro-cyclohexadienonderivat ist nicht stabil und lagert sich in einer radikalischen Folgereaktion zum *para* Substitutionsprodukt um. Dies wird sowohl für die photochemische als auch für die thermische Reaktion beobachtet. Zusätzlich tritt bei der photochemischen Reaktion infolge eines nukleophilen Angriffs des Trinitromethanidions (**12**) auch Trinitromethylierung in der *para* Position auf. Diese Reaktion spielt unter diesen Bedingungen aber eine

untergeordnete Rolle. Beim 3,5-Dimethylphenol (**32**) wird bei der photochemischen Reaktion aus sterischen Gründen keine Trinitromethylierung beobachtet. Darüber hinaus werden außer beim Phenol (**4**) nicht nitrierte Nebenprodukte beobachtet, die infolge der durch die Methylgruppen herabgesetzten Reaktivität der Phenoxyradikale auftreten. Es handelt sich dabei um das 2,6-Dimethyl-*p*-benzochinon (**28**) und um das 2,2',6,6'-Tetramethyldiphenochinon (**29**). Das Dimer (**29**) wird aufgrund der sterischen Abschirmung nicht beim 3,5-Dimethylphenol (**32**), sondern nur beim 2,6-Dimethylphenol (**20**) beobachtet. Das 2,6-Dimethyl-*p*-benzochinon (**28**) ist durch Oxidation des jeweiligen Phenols entstanden. Die thermische und photochemische Nitrierung von Phenolen verläuft nach dem folgenden gemeinsamen Mechanismus.

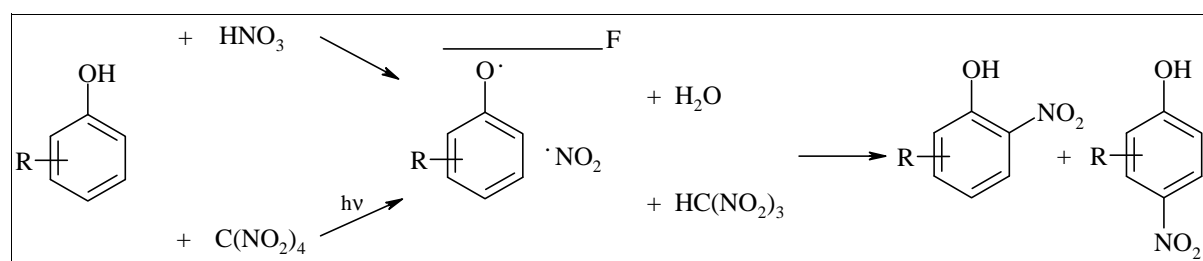


Abbildung (45) - Allgemeiner Mechanismus der Nitrierung von Phenolen

Die zu den Phenolen analogen Anisole sind weniger reaktiv und ihre Reaktionen sind weitaus differenzierter. Der erste Schritt sowohl bei der photochemischen als auch bei der thermischen Nitrierung besteht auch hier in der Oxidation des Aromaten, allerdings zum Radikalkation. Im Falle der thermischen Reaktionen mit Salpetersäure (**3**) findet beim Anisol (**36**) und 3,4-Dimethoxytoluol (**64**) eine zu den Phenolen analoge Rekombination mit  $\text{NO}_2$  (**7**) unter Bildung der entsprechenden Nitroprodukte statt. Bei den photochemischen Reaktionen steht die Rekombination mit  $\text{NO}_2$  (**7**) in Konkurrenz zum nukleophilen Angriff des Trinitromethanidions (**12**) auf das Radikalkation. Das wird besonders am 2,6-Dimethylanisol (**46**) und bei den dimethoxysubstituierten Benzolen deutlich. Es handelt sich hier um Substrate, bei denen gleichzeitig Trinitromethylierung und direkte Rekombination mit  $\text{NO}_2$  (**7**) beobachtet wird. Bei allen anderen Anisolen hat letztere Reaktion eine untergeordnete Bedeutung. Diese nehmen daher eine Schlüsselstellung ein.

Die Trinitromethylierung erfolgt durch die formale 1,2- bzw. 1,4-Addition von TNM (**1**) an das entsprechende Anisol. Das dabei gebildete nitro-trinitromethylsubstituierte Intermediat zersetzt sich durch Eliminierung von Nitroform (**10**) zu den entsprechenden Nitroprodukten oder durch Eliminierung

von  $\text{HNO}_2$  (**8**) zum trinitromethylierten Anisol. Das trinitromethylierte Anisol reagiert in mehreren nicht geklärten Folgeschritten radikalisch zu den entsprechenden Nitroprodukten. Dabei spielen thermisch oder photochemisch induzierte Nitro-Nitrito-Umlagerungen der Trinitromethylgruppe eine entscheidende Rolle. Am 3,4-Dimethoxytoluol (**64**) kann mit Hilfe eines ESR-Spektrums eine solche Reaktion verfolgt werden und das intermediär gebildete 4,5-Dimethoxy-2-dinitromethyltoluolradikal (**67**) nachgewiesen werden.

Der Nachweis einer trinitromethylierten Spezies gelingt bei einigen der anderen Anisole indirekt durch Detektion des entsprechenden Nitrils, welches formal durch Hydrolyse aus der Trinitromethylgruppe gebildet wird.

Sterische Aspekte, die wie sie bei den Phenolen durch das Substitutionsmuster gegeben sind, spielen bei den Anisolen keine Rolle. Die Regiochemie ist ebenfalls klar definiert und liefert ausschließlich *ortho* und *para* Substitution. Für das 2-Methoxyanisol (**61**) und das 3,4-Dimethoxytoluol (**64**) werden ebenfalls nur Reaktionen an der *para* Position zur Methoxygruppe beobachtet. Das wird durch MNDO Rechnungen bestätigt.

Bei den photochemischen Reaktionen kommt der Verwendung von Ethanol (**11**) als Lösungsmittelzusatz für die Untersuchung von kurzlebigen Intermediaten eine besondere Bedeutung zu. Beim Anisol (**36**) kann gezeigt werden, daß es stabilisierend auf nitro-trinitromethylierte Zwischenprodukte wirkt und Folgereaktionen dieser Spezies hemmt. Beim Phenol (**4**) hat es jedoch einen gegenteiligen Effekt, wobei die Nitrierung inhibiert wird.

Für die photochemische Nitrierung der Anisole ergibt sich das folgende allgemeine Reaktionsschema. Die thermische Nitrierung der Anisole mit Salpetersäure (**3**) erfolgt nach dem bei den Phenolen dargestellten Mechanismus (s. o.).

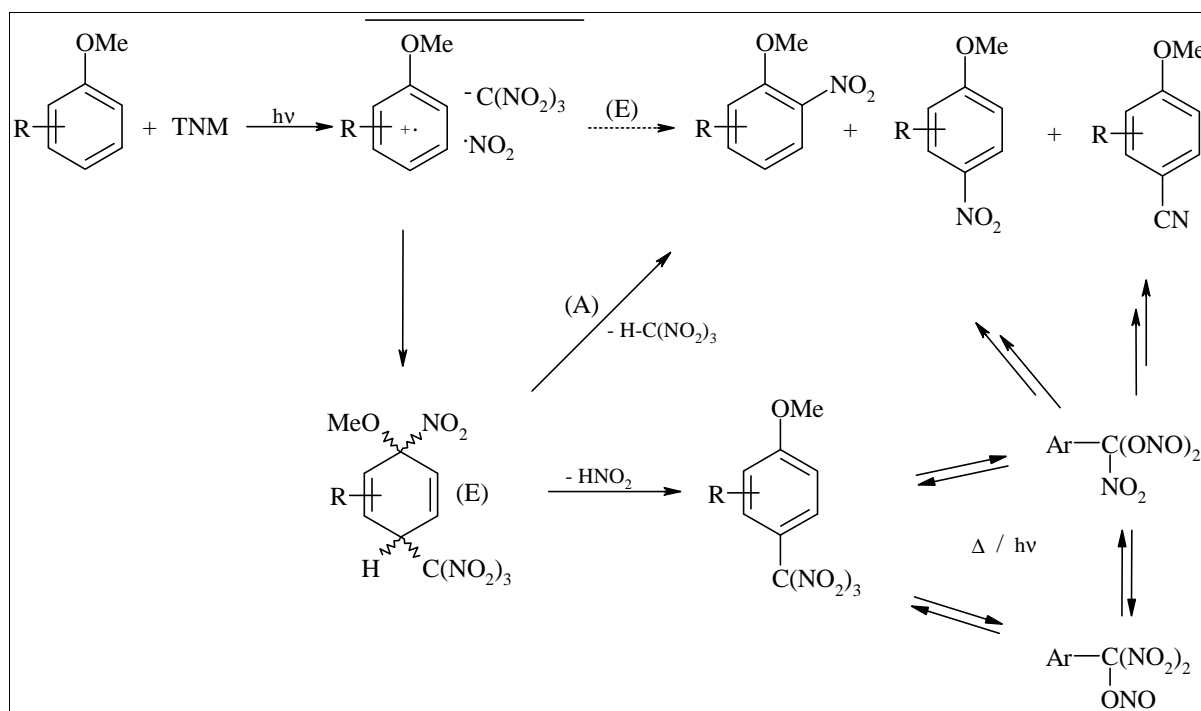


Abbildung (46) - Mechanismus der photochemischen Nitrierung von Anisolen mit  $T^{15}NM$  (1) in Acetonitril (2)

Neben den qualitativen mechanistischen Untersuchungen wird der radikalische Charakter der Reaktionen NMR-spektroskopisch in Form von CIDNP-Effekten visualisiert und durch Verstärkungsfaktoren quantifiziert. Ein direkter Vergleich der Verstärkungsfaktoren zwischen den photochemischen und thermischen Reaktionen ist nur bei den Phenolen möglich, da die beobachteten CIDNP-Effekte auf dieselbe Weise entstehen. Es zeigt sich, daß die Verstärkungsfaktoren der photochemischen Reaktionen generell um ca. 30-50 % kleiner sind als die bei den thermischen Reaktionen beobachteten. Das wird bei den photochemischen Experimenten der geringen stationären Konzentration an Radikalpaaren in Lösung zugeschrieben, die durch die verwendete Lichtquelle erzeugt werden. Infolgedessen werden im Gegensatz zu den thermischen Reaktionen nur geringe Signal-Rausch-Verhältnisse ermittelt, die sich durch einen großen Fehler im Verstärkungsfaktor auswirken. Eine Ausnahme bildet das Phenol (4), wobei die Verstärkungsfaktoren der photochemischen Reaktion größer sind.

Bei den Anisolen ist nur ein indirekter Vergleich möglich, da hier zunächst die trinitromethylierte Spezies entsteht, die CIDNP-Effekte in den Folgereaktionen auslöst. Weil der Anteil an direkter Rekombination mit  $NO_2$  (7) nicht bekannt ist, können, wenn überhaupt, nur die Größenordnungen der Verstärkungsfaktoren miteinander verglichen werden. Das gelingt nur beim 3,4-Dimethoxytoluol (64),

wobei der Verstärkungsfaktor der thermischen Reaktion um 45 % größer ist, als bei der photochemischen Reaktion. Die nach der Radikalpaartheorie berechneten theoretischen Verstärkungsfaktoren liegen generell 30-50 % über denen der photochemischen Reaktionen und ca. 20 % über denen der thermischen Reaktionen. Eine Kalibrierung des radikalischen Charakters der thermischen Nitrierung mit photochemisch ermittelten Daten, wie sie eingangs vorgeschlagen wird, ist nicht möglich. Es bedarf dazu einerseits einer zur Bestrahlung alternativen Methode der Erzeugung rein radikalischer Reaktionen und andererseits einer weiteren Optimierung der Parameter zur Berechnung der theoretischen Verstärkungsfaktoren.



## 4 Experimenteller Teil

Die für diese Arbeit durchgeführten Experimente sind sowohl praktischer als auch theoretischer Natur. Der praktische Teil beschäftigt sich mit den thermischen und photochemischen Experimenten. Damit sind einerseits Versuche im NMR-Spektrometer gemeint, mit denen der CIDNP-Effekt aufgezeichnet wird. Andererseits werden dazu vergleichende Experimente im Labor durchgeführt, die analytischen Zwecken dienen. Der theoretische Teil beschäftigt sich mit der theoretischen Berechnung von Verstärkungsfaktoren zum Vergleich mit den experimentell ermittelten Daten der CIDNP-Experimente. Des Weiteren werden Geometrieoptimierungen der verwendeten Radikalkationen bzw. Radikale durchgeführt und deren Spindichten und Hyperfeinkopplungskonstanten berechnet.

### 4.1 Verwendete Chemikalien

Alle zur Synthese und für die NMR-Experimente eingesetzten Chemikalien werden über handelsübliche Wege bezogen und nicht weiter gereinigt. Die  $^{15}\text{N}$  angereicherten Substanzen sind bei der Fa. Isotec, Inc. erhältlich. Das  $\text{T}^{15}\text{NM}$  (**1**) wird nach einer Vorschrift von SKAWINSKI ET AL.<sup>[117]</sup> synthetisiert und der Gehalt zu 10 Atom-%  $^{15}\text{N}$  bestimmt.

### 4.2 Chromatographische Methoden

#### 4.2.1 High Performance Liquid Chromatography - HPLC

Zur Trennung der sowohl bei den CIDNP-Experimenten als auch bei den Laborversuchen hergestellten Verbindungen wird eine HPLC Anlage der Fa. Knauer verwendet. Die angeschlossene Säule hat eine Länge von 20 cm, einen Durchmesser von 2 cm und ist mit POLYGOSIL 60-7 (7  $\mu\text{m}$ , 60 D) der Fa. Macherey-Nagel GmbH & Co. KG gefüllt. Als Detektoren stehen ein Spektralphotometer und ein Differentialrefraktometer der Fa. Knauer zur Verfügung. Die Apparatur wird isochratisch mit verschiedenen Lösungsmittelgemischen gefahren. Die für die HPLC verwendeten

---

[117] W. Skawinski, J. Flisak, A. C. Chung, F. Jordan, R. Mendelsohn, *J. Labelled Compds.* (1990) **28** 1179.

Lösungsmittel besitzen technische Reinheit und werden vor Gebrauch destilliert und entgast.

#### 4.2.2 Dünnschichtchromatographie - DC

Die Dünnschichtchromatographie wird zur Reaktions- und Produktkontrolle eingesetzt. Insbesondere findet sie Anwendung bei der Ermittlung geeigneter Lösungsmittelgemische für die anschließende Trennung an der HPLC Anlage. Es werden Kieselgel 60<sub>266-356</sub> beschichtete Platten aus Aluminiumfolie der Fa. Merck KGaA verwendet. Die Produkte werden mit UV Licht (254-360 nm) sichtbar gemacht.

#### 4.2.3 Gaschromatographie - GC

Die zur Gaschromatographie eingesetzten Geräte sind von der Fa. Fisons Mod. 8130 bzw. 9130. Diese sind mit einer 25 m langen CP-SIL 5 CB (4,7 µm) bzw. einer 15 m langen CP-SIL 19 CB (1 µm) Säule der Fa. Chrompack bestückt. Die verwendeten Temperaturprogramme sind in beiden Fällen gleich, wobei die CP-SIL 5 CB eine höhere Endtemperatur erreicht. Folgendes Temperaturprogramm wird verwendet :

50 °C (1 min.), 10 °C / min. auf 260 °C bzw. 290 °C, 260 °C bzw. 290 °C (10 min. isotherm)

Die Auswertung der Produktverteilung wird anhand der Flächenverhältnisse vorgenommen.

### 4.3 Analytische Methoden

#### 4.3.1 Kernresonanzspektroskopie - NMR

Für die NMR Messungen werden ein Avance DPX 300 und ein Avance DRX 400 der Fa. BRUKER genutzt. Alle CIDNP und  $T_1$  Messungen werden am DPX 300 in einem 10 mm Probenkopf durchgeführt. Entsprechende Messungen zur Produktkontrolle werden an beiden Geräten durchgeführt. Als Lösungsmittel werden hier deuteriertes Chloroform (**74**) (96 Atom-% D) oder Acetonitril (**2**) (10 Atom-% D) verwendet.

#### 4.3.1.1 $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektren

Alle  $^{15}\text{N}$ -NMR Messungen werden in Acetonitril (**2**) als Lösungsmittel durchgeführt und auf  $^{15}\text{N}$ -Nitrobenzol (**75**)  $\delta = 0,0$  ppm als externen Standard bezogen. Aus technischen Gründen findet die Kalibrierung der Spektren auf das Signal des Acetonitrils (**2**),  $\delta = -126,4$  ppm, statt. Die chemischen Verschiebungen der Nitroaromaten werden als unabhängig von der Konzentration angenommen und sind für Acetonitril (**2**) als Lösungsmittel angegeben. Für die Aufnahme von Spektren werden unterschiedliche Pulsfolgen verwendet. Zum einen  $90^\circ$  Pulse mit einem Pulsintervall von 10-15 s bzw. die unter Kapitel 3.4 beschriebene Methode und zum anderen die auf  $^3\text{J}$  (NH) Kopplungen (1-5 Hz) optimierte INEPT<sup>[118,119]</sup> Pulsfolge. Des weiteren werden für die Zuordnung von Substitutionsmustern am Aromaten und zur Identifikation von Produkten in Reaktionsmischungen die auf  $^3\text{J}$  (NH) Kopplungen (1-5 Hz) optimierten  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$ -HMQC Messungen herangezogen. Die zur Auswertung der CIDNP-Effekte notwendigen  $T_1$  Zeiten der Nitrierungsprodukte werden unmittelbar aus der Reaktionslösung nach der Inversion Recovery Methode<sup>[120]</sup> bestimmt. Die Auswertung der S/N-Verhältnisse in Spektren erfolgt nach folgender Methode<sup>[121]</sup>:

$$S/N = \frac{\text{Signalhöhe in mm}}{\text{Höhe des Rauschens in mm}} \cdot 2,5 \quad (14)$$

#### 4.3.1.2 $^1\text{H}$ -NMR- und $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren

Die aufgezeichneten  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren werden auf das Signal des verwendeten Lösungsmittels, im Falle des Chloroforms (**74**) auf  $\delta = 7,26$  ppm und im Falle des Acetonitrils (**2**) auf  $\delta = 1,95$  ppm, normiert. Für die  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren wird analog, im Falle des Chloroforms (**74**) auf  $\delta = 77,02$  ppm und im Falle des Acetonitrils (**2**) auf  $\delta = 117,70$  ppm, verfahren. Die Multiplizitäten der

---

[118] G. A. Morris, R. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.* (1979) **101** 760.

[119] O. W. Sørensen, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* (1983) **51** 477.

[120] H. Friebolin, Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie, Eine Einführung, 2. Aufl., VCH-Verlag, Weinheim, Basel, Cambridge, New York 1992, Kap. 7.2, S. 160ff.

[121] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 3. neubearb. u. erw. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1992, S. 63f.

Kohlenstoffatome werden mit Hilfe der DEPT<sup>[122,123]</sup> Pulsfolge und  $^1\text{J}$  (CH) bzw.  $^3\text{J}$  (CH) Konnektivitäten mit HMQC<sup>[124,125]</sup> bzw. HMBC<sup>[125,126]</sup> Experimenten ermittelt.

Die chemischen Verschiebungen der  $^1\text{H}$  NMR-Spektren werden in der Form  $\delta = x$  ppm (Multiplizität, Anzahl der Protonen, J-Kopplungskonstanten, Zuordnung) angegeben. Die Multiplizitäten sind wie folgt gekennzeichnet:

s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multipllett

Für die  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektren wird die Schreibweise  $\delta = x$  ppm (Multiplizität, Zuordnung) gewählt. Die Multiplizitäten sind wie folgt gekennzeichnet:

p = primär, s = sekundär, t = tertiär, q = quartär

#### 4.3.2 Elektronenspinresonanzspektroskopie - ESR

Die ESR-Experimente werden auf einem Varian E-109 EPR-Spektrometer durchgeführt. Die Messungen dienen der Bestimmung von  $g$ -Faktoren und Hyperfeinkopplungskonstanten  $a$  der nicht in der Literatur beschriebenen aromatischen Radikalkationen und Radikale. Diese werden entweder photochemisch mit Hilfe eines LEXEL 95 Ar-Ionen Lasers sowie einer 150 W Hg-Hochdrucklampe der Fa. Hanau oder thermisch unter Verwendung von 2,3-Dichlor-4,5-dicyanobenzochinon (**70**) (DDQ) erzeugt<sup>[127]</sup>. Bei den photochemischen Methoden wird bei Verwendung des Lasers TNM und bei Verwendung der Hg-Lampe Quecksilbertrifluoracetat als Oxidationsmittel eingesetzt. Als Lösungsmittel werden hier Trifluoressigsäure (**71**) (TFA), 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan-2-ol (**72**) (HFP) oder Acetonitril (**2**) eingesetzt. Angaben zur Konzentration sind unter Kapitel 5.3 zu finden. Die  $g$ -Faktoren werden auf das Signal des Diphenylpicrylhydrazylradikals (**73**) (DPPH) mit  $g = 2,0036$  kalibriert. Die Referenzierung erfolgt nach folgender Gleichung:

---

[122] M. R. Bendall, D. M. Doddrell, D. T. Pegg, *J. Am. Chem. Soc.* (1981) **103** 4603.

[123] K. V. Schenker, W. V. Philipsborn, *J. Magn. Reson.* (1986) **66** 219.

[124] A. Bax, R. H. Griffey, B. L. Hawkins, *J. Magn. Reson.* (1983) **55** 301.

[125] W. Wilker, D. Leibfritz, R. Kerssebaum, W. Bermel, *Magn. Res. Chem.* (1993) **31** 287.

[126] A. Bax, M. F. Summers, *J. Am. Chem. Soc.* (1986) **108** 2093.

[127] L. Ebersson, M. P. Hartshorn, O. Persson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1995) 1735.

$$g_p = g_r \frac{H_r n_p}{H_p n_r} \quad (15)$$

mit  $r$  : Referenzsubstanz  
 $p$  : unbekannte Probe  
 $H$  : Feldstärke in Gauß  
 $n$  : Meßfrequenz in GHz

ESR-Spektren werden zur Erleichterung der Auswertung mit dem Programm WINSIM<sup>[128]</sup> simuliert. Damit ist ein direkter Vergleich zu gemessenen Spektren möglich.

#### 4.3.3 Massenspektrometrie - MS

Die Massenspektren werden mit einem Gerät MAT-CH5 der Fa. Varian und einem Gerät MAT-8200 der Fa. Finnigan aufgenommen. Die Ionisationsenergie beträgt jeweils 70 eV. Für die Angabe der Fragmentierungen wird folgende Schreibweise verwendet: m/z (Intensität in %) Zuordnung des Fragments.

#### 4.3.4 Infrarotspektroskopie - IR

Die Infrarotspektren werden mit einem Gerät der Fa. Nicolet, Mod. Impact 400D, aufgenommen. Die Proben werden entweder als KBr-Pressling oder zwischen NaCl-Platten in einem Wellenzahlenbereich von 500 cm<sup>-1</sup> bis 3500 cm<sup>-1</sup> vermessen.

#### 4.3.5 UV-VIS-Spektroskopie

Alle UV-VIS-Spektren werden an einem Spektrometer der Fa. Hitachi, Mod. U-2000, über einen Wellenlängenbereich von 400 nm bis 650 nm aufgenommen. Die Proben bestehen aus ca. 0,03 molaren Lösungen, wobei Acetonitril (**2**) als Lösungsmittel verwendet wird. Sie werden in Küvetten der Länge 0,1 cm gegen reines Acetonitril (**2**) vermessen. Die Extinktionskoeffizienten werden gemäß

---

[128] Public EPR Software Tools, National Institute of Environmental Health Sciences, V 0.96.

dem LAMBERT BEERSchen<sup>[129]</sup> Gesetz berechnet.

#### 4.3.6 Elementaranalyse - CHN

Die CHN-Analysen werden an einem Gerät der Fa. LECO, Mod. CHNS-932, angefertigt. Der ermittelte Atomgehalt ist in Prozent, und der theoretische Atomgehalt in Prozent ist in Klammern angegeben.

#### 4.3.7 GC-MS Kopplung

Die Aufnahme von Massenspektren in Substanzgemischen wird durch die Verwendung der GC-MS Kopplung möglich. Als GC dient hier ein Gerät der Fa. Dani, Mod. 8521-A (CP-SIL 5 CB, 25 m 0,1 µm) und als MS ein Gerät der Fa. Finnigan, Mod. ITD 800.

#### 4.3.8 Probenvorbereitung für NMR- und ESR-Experimente

Für die CIDNP- bzw. ESR-Experimente werden Reaktionsmischungen gemäß den Vorschriften in Kapitel 5.1 und 5.2 bereitet, mit drei *freeze and thaw* Zyklen<sup>[130]</sup> entgast und mit Argon belüftet, so daß gelöster Luftsauerstoff entfernt wird. Die Proben werden jeweils unmittelbar vor der Durchführung eines Experimentes bereitet und in ein entsprechendes 4 mm ESR- bzw. 5 mm oder 10 mm NMR-Probenröhrchen überführt. Bei den routinemäßigen NMR Untersuchungen ist eine besondere Probenvorbereitung nicht erforderlich.

### 4.4 CIDNP-Experimente im NMR-Spektrometer

#### 4.4.1 Thermische Experimente im NMR-Spektrometer

Als Nitrierungsreagenz bei thermischen CIDNP-Experimenten wird Salpetersäure (**3**) (60,4 Atom-% <sup>15</sup>N) eingesetzt. Die vorbereitete Probe wird unmittelbar nach der Zugabe der

---

[129] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 4. überarb. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1991.

[130] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie, Georg-Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1984, S. 71 f.

Salpetersäure (**3**) geschüttelt und in das NMR-Spektrometer überführt. Nach ca. 2 min. wird die erste Messung gestartet. Für die Aufnahme eines  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrums wird ein einzelner  $90^\circ$  Puls verwendet. Die Reaktion wird durch wiederholtes Aufzeichnen von Spektren verfolgt, bis keine CIDNP-Signale mehr zu beobachten sind. Das Wiederholungsintervall liegt zwischen 10 und 60 min. Die Produktspektren werden mindestens 24 h nach beendeter Reaktion aufgenommen. Hierfür werden  $90^\circ$  Pulse mit einem Pulsabstand von 10 min. gewählt. Die Anzahl der akkumulierten Spektren ist dabei vom S/N-Verhältnis abhängig.

#### 4.4.2 Photochemische Experimente im NMR-Spektrometer

Die Bestrahlung im NMR-Spektrometer erfolgt mit der in Kapitel 4.4.3 beschriebenen Apparatur und unter den in Kapitel 5.1 beschriebenen Bedingungen. Vor der Aufnahme eines  $^{15}\text{N}$ -CIDNP-Spektrums wird die Probe geschüttelt, in den Magneten überführt und bereits 30 s bestrahlt. Dann erfolgt die Messung des Spektrums unter Bestrahlung. Die Messungen werden unter Verwendung der in Kapitel 3.4 beschriebenen Pulstechnik durchgeführt. Die Anfertigung eines Produktspektrums erfolgt frühestens 30 min. nach Beendigung der Bestrahlung unter denselben Bedingungen. Die Anzahl der akkumulierten Spektren ergibt sich jeweils aus dem S/N-Verhältnis und wird entsprechend angepaßt. Eine Umrechnung der Signalintensitäten bei unterschiedlicher Anzahl an akkumulierten Spektren erfolgt nach der Proportionalität des S/N-Verhältnisses zur Quadratwurzel<sup>[121]</sup>.

#### 4.4.3 Apparativer Aufbau der Bestrahlungsexperimente im NMR-Spektrometer

Alle Bestrahlungsmessungen werden in 10 mm Quarzröhrchen und in einem speziell dafür umgebauten NMR-Probenkopf durchgeführt. Die Bestrahlung der Probe erfolgt dabei seitlich in Höhe der Sende-/Empfängerspule über einen Suprasil Lichtleiter. Dieser wird an einen externen Lichtleiter gekoppelt, der wiederum mit der Bestrahlungsquelle verbunden ist. Als Bestrahlungsquelle wird bei allen Experimenten ein LEXEL 95 Argon-Ionen Laser ( $\lambda = 514 \text{ nm}$  (100 %),  $\lambda = 488 \text{ nm}$  (88 %)) der Fa. Polytec. Inc. verwendet. Die effektive Leistung des Lasers im Probenkopf wird mit einem Powermeter 210 der Fa. Coherent kalibriert. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung gezeigt.

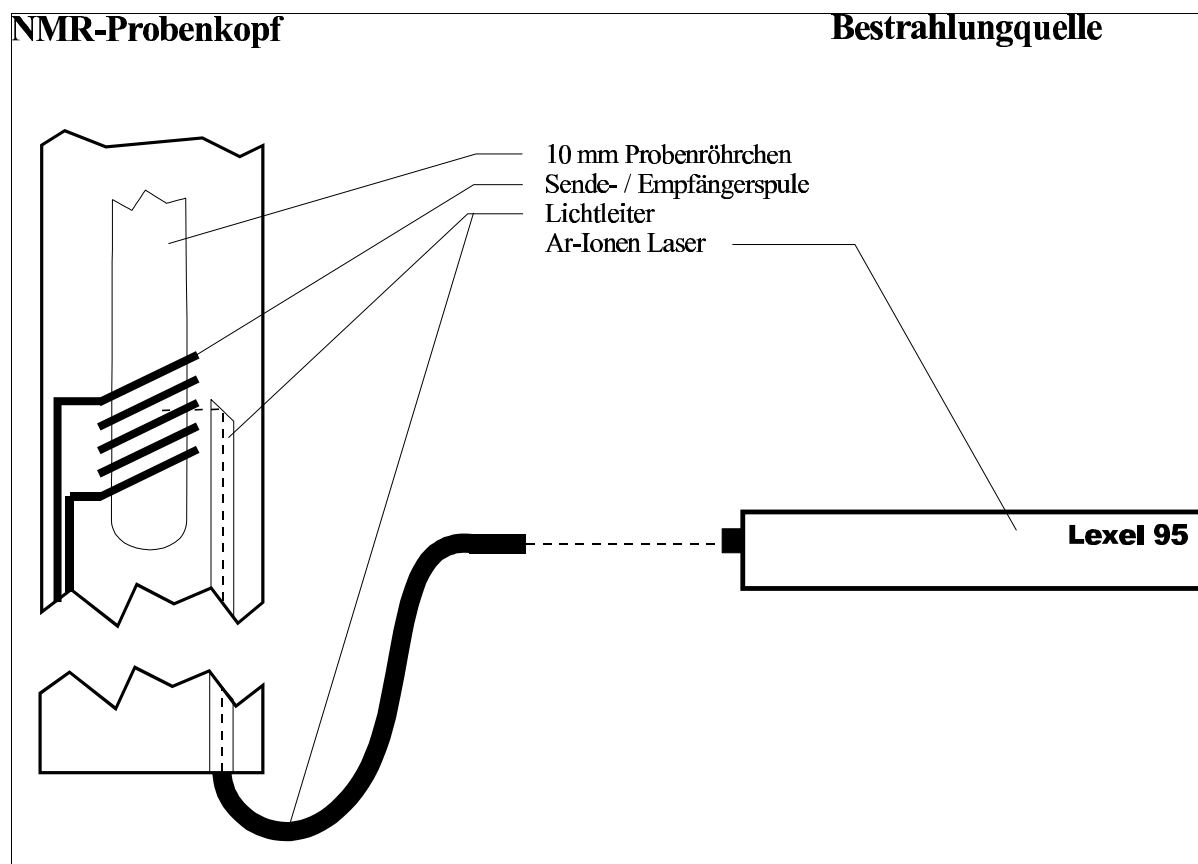


Abbildung (47) - Aufbau einer Bestrahlungsapparatur für photochemische NMR Experimente

Analog ist die Vorgehensweise bei der Bestrahlung im ESR-Spektrometer. Hier wird der Lichtleiter direkt vor der Cavity plaziert und wahlweise der Laser oder eine 150 W Hg-Hochdrucklampe als Lichtquelle verwendet (vgl. Kapitel 4.3.2).

#### 4.5 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Vergleichsubstanzen

Zur Erleichterung der Zuordnung der Produktsignale in den  $^{15}\text{N}$ -CIDNP-Spektren werden handhabbare Mengen an Vergleichssubstanz hergestellt. Dafür werden photochemische und thermische Nitrierungen in Normschliffapparaturen durchgeführt. Die Vorgehensweise ist bei allen photochemischen bzw. thermischen Versuchen gleich, wobei äquimolare Mengen an Aromat und Nitrierungsreagenz umgesetzt werden.



#### 4.5.1 Nitrierung mit Salpetersäure

Eine Lösung aus 5 mmol des Substrats in 20 ml Acetonitril (**2**) wird in einem 50 ml Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter vorgelegt und gegebenenfalls in einem Eisbad auf 0 °C gekühlt. Dazu wird unter Rühren eine Lösung aus 10 ml Acetonitril (**2**) und 10 mmol Salpetersäure (**3**) (60,4 Atom-% <sup>15</sup>N) getropft und das Reaktionsgemisch für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung mit 20 ml Wasser hydrolysiert und mehrfach mit Diethylether (**17**) extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung neutralisiert und mit 50 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Das so gewonnene Produktgemisch wird chromatographisch getrennt und die Komponenten <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>15</sup>N-NMR-spektroskopisch untersucht.

#### 4.5.2 Photochemische Nitrierung mit Tetranitromethan

Alle Bestrahlungsexperimente werden mit dem ungefilterten Licht einer 150 W Hg-Lampe der Fa. Hanau durchgeführt. Als Reaktionsgefäß dient dabei ein wassergekühltes Schlenkrohr, das unmittelbar neben der Lampe angebracht wird. Diese Reaktionsanordnung bringt zwei Vorteile mit sich. Zum einen wird durch die Kühlung gewährleistet, daß keine thermischen Nebenreaktionen auftreten und zum anderen wird bei der Verwendung eines Duran 50 Tauchrohres der kurzwellige UV-Anteil des Lichtes gefiltert. Damit wird eine Zersetzung des TNM ( $\lambda < 400$  nm) weitgehend unterbunden. Auf die Verwendung <sup>15</sup>N-angereicherter Substanzen wird hier verzichtet. Das Reaktionsgemisch wird für 12 h bei Raumtemperatur bestrahlt und anschließend das Lösungsmittel bei Raumtemperatur unter vermindertem Druck abdestilliert. Das erhaltene Produktgemisch wird chromatographisch getrennt und <sup>1</sup>H-, und <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch untersucht.

#### 4.5.3 Aufarbeitung der Reaktionslösungen und Trennung der Produktgemische

Die Aufarbeitung der Reaktionslösungen erfolgt bei photochemischen und thermischen Experimenten in gleicher Weise. Dazu wird zunächst das Lösungsmittel bei Raumtemperatur unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand im Falle der Phenole in Diethylether (**17**)/Aceton (**76**) (1:1) bzw. Dichlormethan (**15**) aufgenommen. Im Falle der Anisole wird Diethylether (**17**) als Lösungsmittel verwendet. Unlösliche Bestandteile werden über eine mit Kieselgel gefüllte Fritte abfiltriert, und der

Rückstand wird mit Ethanol (**11**) eluiert. Dieser wird NMR-spektroskopisch auf weitere Reaktionsprodukte untersucht. Die vereinigten Eluate enthalten nach diesen Reinigungsoperationen lediglich die Reaktionsprodukte und nicht umgesetztes Edukt. Das gereinigte Reaktionsgemisch wird mit geeigneten Lösungsmittelgemischen chromatographisch über eine Kieselgel HPLC Säule getrennt und die einzelnen Fraktionen mit den beschriebenen analytischen Methoden charakterisiert.

#### 4.6 Semiempirische Berechnungen

Die semiempirischen Berechnungen werden mit SPARTAN<sup>[131]</sup> durchgeführt. Sie dienen der Geometrieoptimierung der eingesetzten Radikalkationen und Radikale mit Hilfe von MNDO<sup>[132,133]</sup> und AM1 Parametersets. Damit werden die kartesischen Koordinaten der Atome, Standardbildungsenthalpien und Spindichten zugänglich. Die kartesischen Koordinaten eines Moleküls sind die Grundlage der Berechnung von Hyperfeinkopplungskonstanten mit dem Programm CNINDO<sup>[134]</sup>. Die theoretischen Berechnungen unterstützen die experimentellen Ergebnisse und helfen bei der Interpretation und Abschätzung von Reaktivitäten.

---

[131] SPARTAN 4.0, Wavefunction Inc., 18401 Von Karman, Suite 370, Irvine, California 92715.

[132] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* (1977) **99** 4899.

[133] M. J. S. Dewar, C. H. Reynolds, *J. Comput. Chem.* (1986) **7** 140.

[134] CNINDO-Dynamics, Quantum Chemistry Program Exchange, Indiana University, Chemistry Department, QCPE-Program No. 274.

## 5 Versuchsvorschriften

### 5.1 Versuchsvorschriften für photochemische NMR-Experimente

#### 5.1.1 Photochemische Nitrierung von Phenol bei 293 K

Ansatz: 0,16 g (1,7 mmol) Phenol (**4**)  
0,18 ml (1,5 mmol) T<sup>15</sup>NM (**1**)  
3 ml Acetonitril (**2**)

Bestrahlung: 76 min. ( $\lambda = 514$  nm, 2,9 W;  $\lambda = 488$  nm, 2,4 W)

Temperatur: 293 K

Umsatz: 30 %

Charakterisierte Produkte:

0,03 g (0,24 mmol) 2-Nitrophenol (**5**) • 52 %

0,03 g (0,27 mmol) 4-Nitrophenol (**6**) • 46 %

und 2 % nicht identifizierbarer Produkte.

<sup>15</sup>N-NMR (CD<sub>3</sub>CN):  $\delta =$

1,8 ppm	2-Nitrophenol ( <b>5</b> )
-0,2 ppm	4-Nitrophenol ( <b>6</b> )
-24,8 ppm	Nitroform ( <b>10</b> )
-38,6 ppm	T <sup>15</sup> NM ( <b>1</b> )

UV-VIS (CH<sub>3</sub>CN):  $\epsilon$  (488 nm) = 10,88 cm<sup>2</sup>/mmol

$\epsilon$  (514 nm) = 7,88 cm<sup>2</sup>/mmol

### 5.1.2 Photochemische Nitrierung von Phenol bei 253 K

Ansatz: 0,09 g (0,9 mmol) Phenol (**4**)  
0,12 ml (1,0 mmol) T<sup>15</sup>NM (**1**)  
3 ml Acetonitril (**2**)

Bestrahlung: 156 min. ( $\lambda = 514$  nm, 2,9 W;  $\lambda = 488$  nm, 2,4 W)

Temperatur: 253 K

Umsatz: 15 %

### 5.1.3 Lösungsmittelvariation bei der photochemischen Nitrierung von Phenol

Ansatz: 0,05 g (0,5 mmol) Phenol (**4**)  
0,06 ml (0,5 mmol) T<sup>15</sup>NM (**1**)  
3 ml Acetonitril (**2**)  
0,25 ml Ethanol (**11**)

Bestrahlung: 15 min. ( $\lambda = 514$  nm, 2,9 W;  $\lambda = 488$  nm, 2,4 W)

Temperatur: 293 K

Umsatz: 0 %

UV-VIS (CH<sub>3</sub>CN):  $\epsilon$  (488 nm) = 9,46 cm<sup>2</sup>/mmol

$\epsilon$  (514 nm) = 6,17 cm<sup>2</sup>/mmol

### 5.1.4 Photochemische Nitrierung von 2,6-Dimethylphenol

Ansatz: 0,13 g (1,0 mmol) 2,6-Dimethylphenol (**20**)  
0,12 ml (1,0 mmol) T<sup>15</sup>NM (**1**)  
3 ml Acetonitril (**2**)

Bestrahlung: 65 min. ( $\lambda = 514$  nm, 2,9 W;  $\lambda = 488$  nm, 2,4 W)

Temperatur: 293 K

Umsatz: 100 %

Charakterisierte Produkte:

0,08 g (0,49 mmol) 2,6-Dimethyl-4-nitrophenol (**21**) • 49 %

0,05 g (0,34 mmol) 2,6-Dimethyl-*p*-benzochinon (**28**) • 33 %

0,02 g (0,08 mmol) 2,2',6,6'-Tetramethyldiphenochinon (**29**) • 15 %

und 5 % nicht identifizierbarer Nebenprodukte.

$^{15}\text{N}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ): $\delta =$	16,5 ppm	2,6-Dimethyl-2-nitrocyclohexa-3,5-dienon ( <b>22</b> )
	0,9 ppm	2,6-Dimethyl-4-nitrophenol ( <b>21</b> )
	-23,8 ppm	2,6-Dimethylphenylnitrat ( <b>24</b> )
	-24,5 ppm	Nitroform ( <b>10</b> )
	-37,9 ppm	$\text{T}^{15}\text{NM}$ ( <b>1</b> )

UV-VIS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\epsilon$  (488 nm) = 0,86  $\text{cm}^2/\text{mmol}$

$\epsilon$  (514 nm) = 0,43  $\text{cm}^2/\text{mmol}$

### 5.1.5 Photochemische Nitrierung von 3,5-Dimethylphenol

Ansatz: 0,07 g (0,56 mmol) 3,5-Dimethylphenol (**32**)

0,08 ml (0,66 mmol)  $\text{T}^{15}\text{NM}$  (**1**)

3 ml Acetonitril (**2**)

Bestrahlung: 78 min. ( $\lambda = 514$  nm, 2,9 W;  $\lambda = 488$  nm, 2,4 W)

Temperatur: 293 K

Umsatz: 84 %

Charakterisierte Produkte:

3,5-Dimethyl-4-nitrophenol (**33**) • 47 %

3,5-Dimethyl-2-nitrophenol (**34**) • 42 %

2,6-Dimethyl-*p*-benzochinon (**28**) • 8 %

und 3 % nicht identifizierbarer Produkte.

$^{15}\text{N}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ): $\delta =$	8,4 ppm	3,5-Dimethyl-2-nitrophenol ( <b>34</b> )
	3,4 ppm	3,5-Dimethyl-4-nitrophenol ( <b>33</b> )
	-25,2 ppm	Nitroform ( <b>10</b> )
	-38,2 ppm	$\text{T}^{15}\text{NM}$ ( <b>1</b> )

UV-VIS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\epsilon$  (488 nm) = 1,57  $\text{cm}^2/\text{mmol}$

$\epsilon$  (514 nm) = 0,86  $\text{cm}^2/\text{mmol}$

### 5.1.6 Photochemische Nitrierung von Anisol bei 293 K

Ansatz: 0,10 ml (0,92 mmol) Anisol (**36**)  
 0,15 ml (1,18 mmol)  $\text{T}^{15}\text{NM}$  (**1**)  
 3 ml Acetonitril (**2**)

Bestrahlung: 136 min. ( $\lambda = 514$  nm, 2,9 W;  $\lambda = 488$  nm, 2,4 W)

Temperatur: 293 K

Umsatz: 15 %

Charakterisierte Produkte:

2-Nitroanisol (**37**) • 55 %

4-Nitroanisol (**38**) • 24 %

4-Methoxybenzonitril (**45**) • 14 %

und 7 % nicht identifizierbarer Nebenprodukte.

$^{15}\text{N}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ): $\delta =$	0,9 ppm	2-Nitroanisol ( <b>37</b> )
	-0,6 ppm	4-Nitroanisol ( <b>38</b> )
	-4,2 ppm	1-Methoxy-1-nitro-4-trinitromethylcyclohexa-2,5-dien ( <b>39</b> )

UV-VIS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\epsilon$  (488 nm) = 0,65  $\text{cm}^2/\text{mmol}$

$\epsilon$  (514 nm) = 0,33  $\text{cm}^2/\text{mmol}$

### 5.1.7 Photochemische Nitrierung von Anisol bei 253 K

Ansatz: 0,10 ml (0,92 mmol) Anisol (**36**)  
0,15 ml (1,18 mmol) T<sup>15</sup>NM (**1**)  
3 ml Acetonitril (**2**)

Bestrahlung: 200 min. ( $\lambda = 514$  nm, 2,9 W;  $\lambda = 488$  nm, 2,4 W)

Temperatur: 253 K

Umsatz: 8 %

Charakterisierte Produkte:

2-Nitroanisol (**37**) • 54 %

4-Nitroanisol (**38**) • 25 %

4-Methoxybenzonitril (**45**) • 13 %

und 8 % nicht identifizierbarer Nebenprodukte.

### 5.1.8 Lösungsmittelvariation bei der photochemische Nitrierung von Anisol

Ansatz: 0,10 ml (0,92 mmol) Anisol (**36**)  
0,15 ml (1,18 mmol) T<sup>15</sup>NM (**1**)  
3 ml Acetonitril (**2**)  
0,25 ml Ethanol (**11**)

Bestrahlung: 168 min. ( $\lambda = 514$  nm, 2,9 W;  $\lambda = 488$  nm, 2,4 W)

Temperatur: 253 K

Umsatz: 8 %

Charakterisierte Produkte:

2-Nitroanisol (**37**) • 38 %

4-Nitroanisol (**38**) • 18 %

4-Methoxybenzonitril (**45**) • 38 %

und 6 % nicht identifizierbarer Nebenprodukte.

$^{15}\text{N}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ): $\delta =$	2,0 ppm	2-Nitroanisol ( <b>37</b> )
	0,5 ppm	4-Nitroanisol ( <b>38</b> )
	-2,9 ppm	1-Methoxy-1-nitro-4-trinitromethylcyclohexa-2,5-dien ( <b>39</b> )

UV-VIS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\epsilon$  (488 nm) = 0,89  $\text{cm}^2/\text{mmol}$

$\epsilon$  (514 nm) = 0,56  $\text{cm}^2/\text{mmol}$

### 5.1.9 Photochemische Nitrierung von 2,6-Dimethylanisol bei 253 K

Ansatz: 0,10 ml (0,70 mmol) 2,6-Dimethylanisol (**46**)  
 0,15 ml (1,18 mmol)  $\text{T}^{15}\text{NM}$  (**1**)  
 3 ml Acetonitril (**2**)

Bestrahlung: 278 min. ( $\lambda = 514$  nm, 2,9 W;  $\lambda = 488$  nm, 2,4 W)

Temperatur: 253 K

Umsatz: 45 %

Charakterisierte Produkte:

2,6-Dimethyl-4-nitroanisol ( <b>47</b> )	• 90 %
3,5-Dimethyl-4-methoxybenzonitril ( <b>52</b> )	• 10 %
2,6-Dimethyl-4-trinitromethylanisol ( <b>51</b> )	nicht isoliert

$^{15}\text{N}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ): $\delta =$	20,5 ppm	Intermediat ( <b>I</b> )
	8,5 ppm	1-Methoxy-2,6-dimethyl-2-nitro-cyclohexa-3,5-dien ( <b>48</b> )
	-0,3 ppm	2,6-Dimethyl-4-nitroanisol ( <b>47</b> )
	-6,3 ppm	2,6-Dimethyl-1-methoxy-1-nitro-4-trinitromethylcyclohexa-2,5-dien ( <b>49</b> )
	-24,5 ppm	2,6-Dimethyl-4-trinitromethylanisol ( <b>51</b> )

UV-VIS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\epsilon$  (488 nm) = 0,14  $\text{cm}^2/\text{mmol}$



$$\epsilon(514 \text{ nm}) = 0,07 \text{ cm}^2/\text{mmol}$$

#### 5.1.10 Photochemische Nitrierung von 3,5-Dimethylanisol bei 293 K

Ansatz: 0,10 ml (0,70 mmol) 3,5-Dimethylanisol (**55**)

0,15 ml (1,18 mmol) T<sup>15</sup>NM (**1**)

3 ml Acetonitril (**2**)

Bestrahlung: 88 min. ( $\lambda = 514 \text{ nm}$ , 2,9 W;  $\lambda = 488 \text{ nm}$ , 2,4 W)

Temperatur: 293 K

Umsatz: 72 %

Charakterisierte Produkte:

3,5-Dimethyl-4-nitroanisol (**57**) • 45 %

3,5-Dimethyl-2-nitroanisol (**56**) • 55 %

3,5-Dimethyl-2/4-trinitromethylanisol (**59**) nicht isoliert

<sup>15</sup>N-NMR (CD<sub>3</sub>CN):  $\delta = 7,8 \text{ ppm}$  3,5-Dimethyl-2-nitroanisol (**56**)

3,4 ppm 3,5-Dimethyl-4-nitroanisol (**57**)

-23,7 ppm 3,5-Dimethyl-2/4-trinitromethylanisol (**59**)

UV-VIS (CH<sub>3</sub>CN):  $\epsilon(488 \text{ nm}) = 1,00 \text{ cm}^2/\text{mmol}$

$$\epsilon(514 \text{ nm}) = 0,57 \text{ cm}^2/\text{mmol}$$

#### 5.1.11 Photochemische Nitrierung von 2-Methoxyanisol bei 293 K

Ansatz: 0,12 ml (0,94 mmol) 2-Methoxyanisol (**61**)

0,14 ml (1,16 mmol) T<sup>15</sup>NM (**1**)

3 ml Acetonitril (**2**)

Bestrahlung: 140 min. ( $\lambda = 514 \text{ nm}$ , 2,9 W;  $\lambda = 488 \text{ nm}$ , 2,4 W)

Temperatur: 293 K

Umsatz: 60 %

Charakterisierte Produkte:

2-Methoxy-4-nitroanisol (**62**) • 100 %

2-Methoxy-4-trinitromethylanisol (**63**) nicht isoliert

$^{15}\text{N}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta =$

-0,2 ppm	2-Methoxy-4-nitroanisol ( <b>62</b> )
-23,6 ppm	2-Methoxy-4-trinitromethylanisol ( <b>63</b> )
-24,7 ppm	Nitroform ( <b>10</b> )

UV-VIS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\epsilon$  (488 nm) = 1,41  $\text{cm}^2/\text{mmol}$

$\epsilon$  (514 nm) 0,90  $\text{cm}^2/\text{mmol}$

#### 5.1.12 Photochemische Nitrierung von 3,4-Dimethoxytoluol bei 263 K

Ansatz: 0,10 ml (0,79 mmol) 3,4-Dimethoxytoluol (**64**)

0,11 ml (0,80 mmol)  $\text{T}^{15}\text{NM}$  (**1**)

3 ml Acetonitril (**2**)

Bestrahlung: 20 min. ( $\lambda = 514$  nm, 0,6 W;  $\lambda = 488$  nm, 0,5 W)

Temperatur: 263 K

Umsatz: 81 %

Charakterisierte Produkte:

4,5-Dimethoxy-2-nitrotoluol (**65**) • 100 %

$^{15}\text{N}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta =$

3,5 ppm	4,5-Dimethoxy-2-nitrotoluol ( <b>65</b> )
-24,3 ppm	Nitroform ( <b>10</b> )

UV-VIS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\epsilon$  (488 nm) = 2,78  $\text{cm}^2/\text{mmol}$

$\epsilon$  (514 nm) = 1,67  $\text{cm}^2/\text{mmol}$

## 5.2 Versuchsvorschriften für thermische NMR-Verusche

### 5.2.1 Nitrierung von 2,6-Dimethylphenol mit $\text{H}^{15}\text{NO}_3$

Ansatz: 0,13 g (1,1 mmol) 2,6-Dimethylphenol (**20**)  
0,10 ml (2,1 mmol)  $\text{H}^{15}\text{NO}_3$  (**3**)  
3 ml Acetonitril (**2**)

Reaktionsdauer: 300 min. bis kein CIDNP mehr zu beobachten ist.

Temperatur: 253 K

Umsatz: 100 %

Charakterisierte Produkte:

0,09 g (0,51 mmol)	2,6-Dimethyl-4-nitrophenol ( <b>21</b> )	• 51 %
0,03 g (0,21 mmol)	2,6-Dimethyl- <i>p</i> -benzochinon ( <b>28</b> )	• 21 %
0,02 g (0,10 mmol)	2,2',6,6'-Tetramethyldiphenochinon ( <b>29</b> )	• 18 %

und 10 % nicht identifizierbarer Nebenprodukte.

$^{15}\text{N}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  . 210,0 ppm  $^{15}\text{NO}_2^-$   
17,9 ppm 2,6-Dimethyl-2-nitrocyclohexa-3,5-dienon (**22**)  
2,1 ppm 2,6-Dimethyl-4-nitrophenol (**21**)  
variable Lage  $\text{H}^{15}\text{NO}_3$  (**3**)

### 5.2.2 Nitrierung von 3,5-Dimethylphenol mit $\text{H}^{15}\text{NO}_3$

Ansatz: 0,13 g (1,09 mmol) 3,5-Dimethylphenol (**32**)  
0,10 ml (2,10 mmol)  $\text{H}^{15}\text{NO}_3$  (**3**)  
3 ml Acetonitril (**2**)

Reaktionsdauer: 522 min. bis kein CIDNP mehr zu beobachten ist.

Temperatur: 253 K

Umsatz: 100 %

Charakterisierte Produkte:

0,085 g (0,51 mmol)	3,5-Dimethyl-4-nitrophenol ( <b>33</b> )	• 49 %
0,060 g (0,36 mmol)	3,5-Dimethyl-2-nitrophenol ( <b>34</b> )	• 35 %
0,018 g (0,13 mmol)	2,6-Dimethyl- <i>p</i> -benzochinon ( <b>28</b> )	• 12 %

und 4 % Dinitroprodukte aus Folgereaktionen.

<sup>15</sup> N-NMR (CD <sub>3</sub> CN): δ	. 210,0 ppm	<sup>15</sup> NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
	9,1 ppm	3,5-Dimethyl-2-nitrophenol ( <b>34</b> )
	4,5 ppm	3,5-Dimethyl-4-nitrophenol ( <b>33</b> )
	variable Lage	H <sup>15</sup> NO <sub>3</sub> ( <b>3</b> )

### 5.2.3 Nitrierung von 3,4-Dimethoxytoluol mit H<sup>15</sup>NO<sub>3</sub>

Ansatz:	0,23 ml (1,50 mmol)	3,4-Dimethoxytoluol ( <b>64</b> )
	0,15 ml (3,19 mmol)	H <sup>15</sup> NO <sub>3</sub> ( <b>3</b> )
	3 ml	Acetonitril ( <b>2</b> )

Reaktionsdauer: 60 min. bis kein CIDNP mehr zu beobachten ist.

Temperatur: 293 K

Umsatz: 100 %

Charakterisierte Produkte:

0,30 g (1,50 mmol)	4,5-Dimethoxy-2-nitrotoluol ( <b>65</b> )	• 100 %
--------------------	---	---------

<sup>15</sup> N-NMR (CD <sub>3</sub> CN): δ	. 210,0 ppm	<sup>15</sup> NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
	24,2 ppm	Intermediat ( <b>I</b> )
	4,0 ppm	4,5-Dimethoxy-2-nitrotoluol ( <b>65</b> )
	variable Lage	H <sup>15</sup> NO <sub>3</sub> ( <b>3</b> )

### 5.3 Versuchsvorschriften für ESR-Experimente

#### 5.3.1 3,5-Dimethylanisol in HFP

Ansatz: 0,02 ml (0,14 mmol) 3,5-Dimethylanisol (**55**)  
0,30 ml HFP (**72**)  
2 mg DDQ (**70**)

Temperatur: 293 K

#### 5.3.2 3,4-Dimethoxytoluol in Acetonitril

Ansatz: 0,02 ml (0,16 mmol) 3,4-Dimethoxytoluol (**64**)  
0,03 ml (0,29 mmol) TNM (**1**)  
0,30 ml Acetonitril (**2**)

Bestrahlung: während der Messung ( $\lambda = 514$  nm, 2,9 W;  $\lambda = 488$  nm, 2,4 W)

Temperatur: 263 K

Kopplungskonstanten:  $a_N = 0,47$  mT;  $a_H = 0,14$  mT;  $a_H = 0,08$  mT;  $a_H = 0,05$  mT

#### 5.3.3 3,4-Dimethoxytoluol in HFP

Ansatz: 0,02 ml (0,16 mmol) 3,4-Dimethoxytoluol (**64**)  
0,30 ml HFP (**72**)  
2 mg DDQ (**70**)

Temperatur: 263 K

bzw. 0,02 ml (0,16 mmol) 3,4-Dimethoxytoluol (**64**)  
0,3 ml TFA (**71**)  
2 mg Quecksilbertrifluoracetat (**69**)

Bestrahlung: während der Messung ( $\lambda = 514 \text{ nm}$ , 2,9 W;  $\lambda = 488 \text{ nm}$ , 2,4 W)

Temperatur: 263 K

## 5.4 Vergleichende Experimente

### 5.4.1 Nitrierung von 2-Nitrophenol

Ansatz: 0,98 g (7,0 mmol) 2-Nitrophenol (**5**)  
1,3 ml (10,2 mmol) TNM (**1**)  
10 ml Dichlormethan (**15**)

Apparatur und Vorgehensweise nach Kapitel 4.5.2

Bestrahlung: 100 h

Temperatur: 293 K

Umsatz: 51 %

Isolierte und charakterisierte Produkte:

0,31 g (1,7 mmol) 2,4-Dinitrophenol (**14**)• 48 %  
0,22 g (1,2 mmol) 2,6-Dinitrophenol (**13**)• 33 %  
0,07 g (0,4 mmol) 2,5-Dinitrophenol (**18**)• 11 %

und 8 % nicht identifizierbarer Nebenprodukte.

### 5.4.2 Nitrierung von Anisol in Acetonitril

Ansatz: 1,0 ml (9,2 mmol) Anisol (**36**)  
1,3 ml (10,2 mmol) TNM (**1**)  
10 ml Acetonitril (**2**)

Apparatur und Vorgehensweise nach Kapitel 4.5.2

Bestrahlung: 11 h

Temperatur: 293 K

Umsatz: 88 %

Isolierte und charakterisierte Produkte:

0,65 g	(4,23 mmol)	2-Nitroanisol ( <b>37</b> )	• 52 %
0,31 g	(2,02 mmol)	4-Nitroanisol ( <b>38</b> )	• 25 %
0,12 g	(0,92 mmol)	4-Methoxybenzonnitril ( <b>45</b> )	• 13 %

und 10 % nicht identifizierbarer Nebenprodukte.

#### 5.4.3 Nitrierung von Anisol in Dichlormethan

Ansatz:	1,0 ml	(9,2 mmol)	Anisol ( <b>36</b> )
	1,3 ml	(10,2 mmol)	TNM ( <b>1</b> )
	10 ml		Dichlormethan ( <b>15</b> )

Apparatur und Vorgehensweise nach Kapitel 4.5.2

Bestrahlung: 16 h

Temperatur: 293 K

Umsatz: 20 %

Isolierte und charakterisierte Produkte:

2-Nitroanisol ( <b>37</b> )	• 43 %
4-Nitroanisol ( <b>38</b> )	• 29 %
4-Methoxybenzonnitril ( <b>45</b> )	• 24 %

und 4 % nicht identifizierbarer Nebenprodukte.

#### 5.4.4 Nitrierung von 2,6-Dimethylanisol

Ansatz:	1,0 ml	(7,0 mmol)	2,6-Dimethylanisol ( <b>46</b> )
	1,3 ml	(10,2 mmol)	TNM ( <b>1</b> )
	10 ml		Dichlormethan ( <b>15</b> )

Apparatur und Vorgehensweise nach Kapitel 4.5.2

Bestrahlung: 23 h

Temperatur: 293 K

Umsatz: 100 %

Isolierte und charakterisierte Produkte:

0,99 g (5,46 mmol)	2,6-Dimethyl-4-nitroanisol ( <b>47</b> )	• 78 %
0,25 g (1,55 mmol)	1-Methoxy-3,5-Dimethylbenzonitril ( <b>52</b> )	• 22 %

#### 5.4.5 Nitrierung von 2-Methoxyanisol

Ansatz: 1,00 ml (7,8 mmol) 2-Methoxyanisol (**61**)  
0,83 ml (8,0 mmol) TNM (**1**)  
10 ml Dichlormethan (**15**)

Apparatur und Vorgehensweise nach Kapitel 4.5.2

Bestrahlung: 10 h

Temperatur: 293 K

Umsatz: 100 %

Charakterisiertes Produkt:

1,38 g (7,6 mmol) 2-Methoxy-4-nitroanisol (**62**) • 97 %

3 % nicht identifizierte Produkte

### 5.5 Spektroskopische Daten

#### 5.5.1 Phenol (**4**)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 400,13 MHz):  $\delta = 5,41$  ppm (s, 1H, OH); 6,83 ppm (d,  $^3\text{J}(\text{HH}) = 7,8$  Hz, 2H, C2,C6-H-arom.); 6,93 ppm (t,  $^3\text{J}(\text{HH}) = 7,8$  Hz, 1H, C4-H-arom.); 7,23 ppm (t,  $^3\text{J}(\text{HH}) = 7,8$  Hz, 2H, C3,C5-H-arom.).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 100,13 MHz):  $\delta = 115,3$  ppm (t, C3,C5); 120,9 ppm (t, C4); 129,7 ppm (t, C2,C6); 155,2 ppm (q, C1-OH).

ESR:  $g = 2,00461$ <sup>[52]</sup>



### 5.5.2 2-Nitrophenol (5)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ; 300,13 MHz):  $\delta = 7,03$  ppm (dt,  $^3\text{J}(\text{HH}) = 8,6$  Hz,  $^4\text{J}(\text{HH}) = 1,5$  Hz, 1H, C5-H-arom.); 7,13 ppm (dd,  $^3\text{J}(\text{HH}) = 8,6$  Hz,  $^4\text{J}(\text{HH}) = 1,5$  Hz, 1H, C6-H-arom.); 7,63 ppm (dt,  $^3\text{J}(\text{HH}) = 8,6$  Hz,  $^4\text{J}(\text{HH}) = 1,5$  Hz, 1H, C4-H-arom.); 8,06 ppm (dd,  $^3\text{J}(\text{HH}) = 9,0$  Hz, 2H, C3,C5-H-arom.).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ; 75,47 MHz):  $\delta = 119,5$  ppm (t, C6); 120,5 ppm (t, C4); 125,4 ppm (t, C3); 137,8 ppm (t, C5); 157,2 ppm (q, C1-OH); n. b. (q, C2- $\text{NO}_2$ ).

$^{15}\text{N-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ; 30,45 MHz):  $\delta = 1,8$  ppm;  $T_1$  ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) = 180 s.

IR (KBr):  $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 694$  ( $\delta$  ArH); 832 ( $\delta$   $\text{NO}_2$ ); 1287, 1520 ( $\nu$   $\text{NO}_2$ ); 1502, 1606 ( $\nu$  C=C), 3045 ( $\nu$  ArH), 3621 ( $\nu$  OH).

MS (70 eV),  $m/z$  (%): 139 (60) [ $\text{M}^+$ ]; 123 (38); 109 (77); 92 (20); 63 (100).

### 5.5.3 4-Nitrophenol (6)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ; 300,13 MHz):  $\delta = 6,93$  ppm (d,  $^3\text{J}(\text{HH}) = 9,0$  Hz, 2H, C2,C6-H-arom.); 8,16 ppm (d,  $^3\text{J}(\text{HH}) = 9,0$  Hz, 2H, C3,C5-H-arom.).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ; 75,47 MHz):  $\delta = 115,9$  ppm (t, C2,C6); 126,4 ppm (t, C3,C5); 163,3 ppm (q, C1-OH); n. b. (q, C4- $\text{NO}_2$ ).

$^{15}\text{N-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ; 30,45 MHz):  $\delta = -0,2$  ppm;  $T_1$  ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) = 120 s.

IR (KBr):  $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 760$  ( $\delta$  ArH); 849 ( $\delta$   $\text{NO}_2$ ); 1318, 1520 ( $\nu$   $\text{NO}_2$ ); 1505, 1595 ( $\nu$  C=C), 3002 ( $\nu$  ArH), 3583 ( $\nu$  OH).

#### 5.5.4 2,4-Dinitrophenol (**14**)<sup>[135]</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>; 400,13 MHz): δ = 7,38 ppm (d, <sup>4</sup>J(HH) = 1,9 Hz, 1H, C3-H-arom.); 8,48 ppm (dd, <sup>3</sup>J(HH) = 7,0 Hz, <sup>4</sup>J(HH) = 1,9 Hz, 1H, C5-H-arom.); 9,05 ppm (d, <sup>3</sup>J(HH) = 7,0 Hz, 1H, C6-H-arom.); 11,02 ppm (s, 1H, OH).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>; 100,13 MHz): δ = 121,6 ppm (t, C6); 122,1 ppm (t, C3); 132,0 ppm (t, C5); 133,0 ppm (q, C2-NO<sub>2</sub>); 140,6 ppm (q, C4-NO<sub>2</sub>); 159,4 ppm (q, C1-OH).

#### 5.5.5 2,6-Dinitrophenol (**13**)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>; 400,13 MHz): δ = 7,23 ppm (t, <sup>3</sup>J(HH) = 6,2 Hz, 1H, C4-H-arom.); 8,36 ppm (d, <sup>3</sup>J(HH) = 6,2 Hz, C3,C5-H-arom.); 11,45 ppm (s, 1H, OH).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>; 100,13 MHz): δ = 119,3 ppm (t, C4); 131,8 ppm (t, C3,C5); 138,0 ppm (q, C2,C6-NO<sub>2</sub>); 149,8 ppm (q, C1-OH).

#### 5.5.6 2,5-Dinitrophenol (**18**)<sup>[136]</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>; 400,13 MHz): δ = 7,48 ppm (d, <sup>3</sup>J(HH) = 6,8 Hz, 1H, C3-H-arom.); 7,88 ppm (dd, <sup>3</sup>J(HH) = 6,8 Hz, <sup>4</sup>J(HH) = 2,1 Hz, 1H, C4-H-arom.); 8,55 ppm (d, <sup>4</sup>J(HH) = 2,1 Hz, 1H, C6-H-arom.); 11,57 ppm (s, 1H, OH).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>; 100,13 MHz): δ = 122,4 ppm (t, C3); 128,3 ppm (t, C6); 137,3 ppm (t, C4); 159,1 ppm (q, C1-OH); n. b. (q, C2,C5-NO<sub>2</sub>).

#### 5.5.7 2,6-Dimethylphenol (**20**)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>; 400,13 MHz): δ = 2,23 ppm (s, 6H, CH<sub>3</sub>); 4,62 ppm (s, 1H, OH); 6,75 ppm (t, <sup>3</sup>J(HH) = 7,5 Hz, 1H, C4-H-arom.); 6,97 ppm (d, <sup>3</sup>J(HH) = 7,5 Hz, 2H, C3,C5-H-arom.).

---

[135] J. Dale, L. Vikersveen, *Acta Chem. Scand.* (1988) **42** 354.

[136] M. Ilcyszyn, *Org. Magn. Reson.* (1980) **13** 132.

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ; 100,13 MHz):  $\delta = 15,8$  ppm (p,  $\text{CH}_3$ ); 120,2 ppm (t, C4); 122,9 ppm (q, C2,C6); 128,6 ppm (t, C3,C5); 152,1 ppm (q, C1-OH).

ESR:  $g = 2,0062$ <sup>[137]</sup>

#### 5.5.8 2,6-Dimethyl-4-nitrophenol (**21**)

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ; 400,13 MHz):  $\delta = 2,28$  ppm (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 7,91 ppm (s, 2H, C3,C5-H-arom.).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ; 100,13 MHz):  $\delta = 16,1$  ppm (p,  $\text{CH}_3$ ); 124,4 ppm (t, C3,C5); 125,1 ppm (q, C2,C6); 140,5 ppm (q, C4- $\text{NO}_2$ ); 159,5 ppm (q, C1-OH).

$^{15}\text{N}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ; 30,45 MHz):  $\delta = 0,8$  ppm;  $T_1$  ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) = 132 s.

MS (70 eV), m/z (%): 167 (58) [ $\text{M}^+$ ]; 150 (21); 137 (28); 121 (10); 109 (19); 91 (100); 81 (44); 77 (59); 65 (37); 53 (35).

#### 5.5.9 2,6-Dimethyl-*p*-benzochinon (**28**)<sup>[138]</sup>

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ; 400,13 MHz):  $\delta = 2,13$  ppm (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 6,53 ppm (s, 2H, C3,C5-H-arom.).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ; 100,13 MHz):  $\delta = 15,0$  ppm (p,  $\text{CH}_3$ ); 133,2 ppm (t, C3,C5); 146,3 ppm (q, C2,C6); 188,2 ppm (q, C1=O); 188,5 ppm (q, C4=O).

MS (70 eV), m/z (%): 136 (34) [ $\text{M}^+$ ]; 108 (83); 107 (23); 96 (18); 79 (94); 68 (100).

#### 5.5.10 3,5-Dimethylphenol (**32**)

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ; 400,13 MHz):  $\delta = 2,16$  ppm (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 6,42 ppm (s, 2H, C2,C6-H-arom.);

---

[137] W. G. B. Huysmans, W. A. Waters, *J. Chem. Soc. (B)*. (1967) 1163.

[138] D. Liotta, J. Arbiser, J. W. Short, M. Sandane, *J. Org. Chem.* (1983) **48** 2932.

6,47 ppm (s, 1H, C4-H-arom.).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ; 75,47 MHz):  $\delta = 15,4$  ppm (p,  $\text{CH}_3$ ); 117,7 ppm (t, C2,C6); 125,4 ppm (t, C4); 138,1 ppm (q, C3,C5); 150,8 ppm (q, C1-OH).

ESR:  $g = 2,00438$ <sup>[139]</sup>

#### 5.5.11 3,5-Dimethyl-4-nitrophenol (**33**)

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ; 400,13 MHz):  $\delta = 2,18$  ppm (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 6,52 ppm (s, 2H, C2,C6-H-arom.).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ; 75,47 MHz):  $\delta = 17,6$  ppm (p,  $\text{CH}_3$ ); 115,6 ppm (t, C2,C6); 132,8 ppm (q, C3,C5); 144,9 ppm (q, C4- $\text{NO}_2$ ); 158,4 ppm (q, C1-OH).

$^{15}\text{N}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ; 30,45 MHz):  $\delta = 3,7$  ppm;  $T_1$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ) = 169 s.

#### 5.5.12 3,5-Dimethyl-2-nitrophenol (**34**)

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ; 400,13 MHz):  $\delta = 2,21$  ppm (s, 3H, C5- $\text{CH}_3$ ); 2,23 ppm (s, 3H, C3- $\text{CH}_3$ ); 6,54 ppm (s, 1H, C4-H-arom.); 6,67 ppm (s, 1H, C6-H-arom.).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ; 75,47 MHz):  $\delta = 20,3$  ppm (p, C5- $\text{CH}_3$ ); 21,0 ppm (p, C3- $\text{CH}_3$ ); 116,8 ppm (t, C6); 124,6 ppm (t, C4); 134,9 ppm (q, C3,C5); 135,1 ppm (q, C2- $\text{NO}_2$ ); 153,2 ppm (q, C1-OH).

$^{15}\text{N}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ; 30,45 MHz):  $\delta = 8,3$  ppm;  $T_1$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ) = 152 s.

---

[139] D. M. Holton, D. Murphy, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* (1979) 1637.

5.5.13 Anisol (**36**)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 400,13 MHz):  $\delta = 3,78$  ppm (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 6,80 ppm (d,  $^3\text{J}(\text{HH}) = 9,0$  Hz, 2H, C2,C6-H-arom.); 6,84 ppm (t,  $^3\text{J}(\text{HH}) = 9,0$  Hz, 1H, C4-H-arom.); 7,17 ppm (t,  $^3\text{J}(\text{HH}) = 9,0$  Hz, 2H, C3,C5-H-arom.).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 100,13 MHz):  $\delta = 54,7$  ppm (p,  $\text{CH}_3$ ); 114,1 ppm (t, C2,C6); 120,7 ppm (t, C4); 129,6 ppm (t, C3,C5); 160,2 ppm (q, C1-OH).

MS (70 eV), m/z (%): 108 (100) [ $\text{M}^+$ ]; 78 (29); 65 (37); 51 (18).

ESR:  $g = 2,00351$ <sup>[140]</sup>

5.5.14 2-Nitroanisol (**37**)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 400,13 MHz):  $\delta = 3,97$  ppm (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 7,03 ppm (t,  $^3\text{J}(\text{HH}) = 8,0$  Hz, 1H, C4-H-arom.); 7,09 ppm (d,  $^3\text{J}(\text{HH}) = 8,0$  Hz, 1H, C6-H-arom.); 7,54 ppm (t,  $^3\text{J}(\text{HH}) = 8,0$  Hz, 1H, C5-H-arom.); 7,85 ppm (d,  $^3\text{J}(\text{HH}) = 8,0$  Hz, 1H, C3-H-arom.).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 100,13 MHz):  $\delta = 56,5$  ppm (p,  $\text{OCH}_3$ ); 113,5 ppm (t, C6); 120,3 ppm (t, C4); 125,7 ppm (t, C3); 134,2 ppm (t, C5); 139,6 ppm (q, C2- $\text{NO}_2$ ); 153,0 ppm (q, C1- $\text{OCH}_3$ ).

$^{15}\text{N-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ; 30,45 MHz):  $\delta = 1,2$  ppm;  $T_1$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ) = 97 s.

MS (70 eV), m/z (%): 153 (100) [ $\text{M}^+$ ]; 137 (92); 123 (69); 92 (46); 63 (41).

5.5.15 4-Nitroanisol (**38**)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 400,13 MHz):  $\delta = 3,91$  ppm (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 6,96 ppm (d,  $^3\text{J}(\text{HH}) = 9,3$  Hz, 2H, C2,C6-H-arom.); 8,20 ppm (d,  $^3\text{J}(\text{HH}) = 9,3$  Hz, 2H, C3,C5-H-arom.).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 100,13 MHz):  $\delta = 56,0$  ppm (p,  $\text{OCH}_3$ ); 114,0 ppm (t, C2,C6); 125,9 ppm (t,

---

[140] P. O'Neill, S. Steenken, D. Schulte-Frohlinde, *J. Phys. Chem.* (1975) **79** 2773.

C3,C5); 141,5 ppm (q, C4-NO<sub>2</sub>); 164,6 ppm (q, C1-OCH<sub>3</sub>).

<sup>15</sup>N-NMR (CD<sub>3</sub>CN; 30,45 MHz):  $\delta = -0,2$  ppm;  $T_1$  (CD<sub>3</sub>CN) = 181 s.

#### 5.5.16 4-Methoxybenzonnitril (**45**)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>; 400,13 MHz):  $\delta = 3,90$  ppm (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 7,04 ppm (d, <sup>3</sup>J(HH) = 9,3 Hz, 2H, C2,C6-H-arom.); 7,54 ppm (d, <sup>3</sup>J(HH) = 9,3 Hz, 2H, C3,C5-H-arom.).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>; 100,13 MHz):  $\delta = 55,7$  ppm (p, OCH<sub>3</sub>); 103,8 ppm (q, C1); 114,0 ppm (q, CN); 114,8 ppm (t, C3,C5); 131,4 ppm (t, C2,C6); 164,0 ppm (q, C4-OCH<sub>3</sub>).

<sup>15</sup>N-NMR (CD<sub>3</sub>CN; 30,45 MHz):  $\delta = -124,8$  ppm.

IR (KBr):  $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3055$  (v ArH); 2220 (v CN); 1605 (v C=C); 1261 (v C-O); 834 ( $\delta$  ArH).<sup>[141]</sup>

MS (70 eV), m/z (%): 133 (100) [M<sup>+</sup>]; 104 (38); 90 (21); 78 (12); 63 (36).

CHN: 72,3 (72,17) % C; 5,4 (5,30) % H; 10,6 (10,52) % N.

#### 5.5.17 2,6-Dimethylanisol (**46**)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>; 400,13 MHz):  $\delta = 2,35$  ppm (s, 6H, CH<sub>3</sub>); 3,77 ppm (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 6,97 ppm (t, 1H, <sup>3</sup>J(HH) = 9,0 Hz, C4-H-arom.); 6,99 ppm (d, 2H, <sup>3</sup>J(HH) = 9,0 Hz, C3,C5-H-arom.).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>; 100,13 MHz):  $\delta = 16,0$  ppm (p, CH<sub>3</sub>); 59,5 ppm (p, OCH<sub>3</sub>); 123,7 ppm (t, C4); 128,7 ppm (t, C3,C5); 130,5 ppm (q, C2,C6-CH<sub>3</sub>); 156,9 ppm (q, C1-OCH<sub>3</sub>).

ESR:  $g = 2,0025$ <sup>[108]</sup>

---

[141] K. Takagi, K. Sasaki, Y. Sakakikara, *Bull. J. Chem. Soc. Jpn.* (1991) **64** 1118.

5.5.18 2,6-Dimethyl-4-nitroanisol (**47**)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 400,13 MHz):  $\delta = 2,36$  ppm (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 3,79 ppm (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 7,92 ppm (s, 2H, C3,C5-H-arom.).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 100,13 MHz):  $\delta = 16,3$  ppm (p,  $\text{CH}_3$ ); 59,8 ppm (p,  $\text{OCH}_3$ ); 124,2 ppm (t, C3,C5); 132,3 ppm (q, C2,C6); 143,4 ppm (q, C4- $\text{NO}_2$ ); 162,4 ppm (q, C1- $\text{OCH}_3$ ).

$^{15}\text{N-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ; 30,45 MHz):  $\delta = -0,3$  ppm;  $T_1$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ) = 157 s.

5.5.19 3,5-Dimethyl-4-methoxybenzonnitril (**52**)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ; 400,13 MHz):  $\delta = 2,39$  ppm (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 3,73 ppm (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 7,42 ppm (s, 2H, C2,C6-H-arom.).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ; 75,47 MHz):  $\delta = 15,7$  ppm (p,  $\text{CH}_3$ ); 59,3 ppm (p,  $\text{OCH}_3$ ); 116,7 ppm (q, C1); 124,0 ppm (q, CN); 130,8 ppm (t, C2,C6); 131,1 ppm (q, C3,C5- $\text{CH}_3$ ); 161,5 ppm (q, C4- $\text{OCH}_3$ ).

$^{15}\text{N-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ; 30,45 MHz):  $\delta = -126,2$  ppm.

IR (KBr):  $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3045$  ( $\nu$  ArH); 2220 ( $\nu$  CN); 1605 ( $\nu$  C=C); 1277 ( $\nu$  C-O); 841 ( $\delta$  ArH)

MS (70 eV), m/z (%): 161 (55) [ $\text{M}^+$ ]; 146 (41); 116 (12); 103 (5); 91 (18); 79 (21).

5.5.20 3,5-Dimethylanisol (**55**)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 400,13 MHz):  $\delta = 2,50$  ppm (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 3,95 ppm (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 6,75 ppm (s, 2H, C2,C6-H-arom.); 6,80 ppm (s, 1H, C4-H-arom.).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 100,13 MHz):  $\delta = 21,9$  ppm (p,  $\text{CH}_3$ ); 55,5 ppm (p,  $\text{OCH}_3$ ); 112,2 ppm (t, C2,C6); 123,0 ppm (t, C4); 139,7 ppm (q, C3,C5- $\text{CH}_3$ ); 160,3 ppm (q, C1- $\text{OCH}_3$ ).

ESR:  $g = 2,0042$ ; gemessen in HFP (**72**) mit DDQ (**70**).

#### 5.5.21 3,5-Dimethyl-2-nitroanisol (**56**)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ; 400,13 MHz):  $\delta = 2,23$  ppm (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 2,36 ppm (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 3,86 ppm (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 6,77 ppm (s, 1H, C6-H-arom.); 6,89 ppm (s, 1H, C4-H-arom.).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ; 100,13 MHz):  $\delta = 16,2$  ppm (p,  $\text{CH}_3$ ); 21,0 ppm (p,  $\text{CH}_3$ ); 56,5 ppm (p,  $\text{OCH}_3$ ); 111,4 ppm (t, C6); 123,3 ppm (t, C4); 130,7 ppm (q, C3- $\text{CH}_3$ ); 142,4 ppm (q, C5- $\text{CH}_3$ ); 150,8 ppm (q, C1- $\text{OCH}_3$ ); n. b. (q, C4- $\text{NO}_2$ ).

$^{15}\text{N-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ; 30,45 MHz):  $\delta = 7,8$  ppm;  $T_1$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ) = 181 s.

#### 5.5.22 3,5-Dimethyl-4-nitroanisol (**57**)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ; 400,13 MHz):  $\delta = 2,30$  ppm (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 3,82 ppm (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 6,76 ppm (s, 2H, C2,C6-H-arom.).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ; 100,13 MHz):  $\delta = 17,6$  ppm (p,  $\text{CH}_3$ ); 55,8 ppm (p,  $\text{OCH}_3$ ); 114,4 ppm (t, C2,C6); 132,6 ppm (q, C3,C5- $\text{CH}_3$ ); 160,7 ppm (q, C1- $\text{OCH}_3$ ); n. b. (q, C4- $\text{NO}_2$ ).

$^{15}\text{N-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ; 30,45 MHz):  $\delta = 3,4$  ppm;  $T_1$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ) = 207 s.

#### 5.5.23 2-Methoxyanisol (**61**)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ; 300,13 MHz):  $\delta = 3,78$  ppm (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ); 6,90 ppm (m, 4H, C3,C4,C5,C6-H-arom.).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 75,46 MHz):  $\delta = 55,2$  ppm (p,  $\text{OCH}_3$ ); 111,8 ppm (t, C4,C5); 120,7 ppm (t, C3,C6); 149,2 ppm (q, C1,C2- $\text{OCH}_3$ ).



ESR:  $g = 2,00374^{[140]}$

#### 5.5.24 2-Methoxy-4-nitroanisol (**62**)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ; 300,13 MHz):  $\delta = 3,87$  ppm (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 3,90 ppm (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 7,00 ppm (d, 1H,  $^3\text{J}(\text{HH}) = 9,1$  Hz, C6-H-arom.); 7,70 ppm (d, 1H,  $^4\text{J}(\text{HH}) = 2,6$  Hz, C3-H-arom.); 7,84 ppm (dd, 1H,  $^3\text{J}(\text{HH}) = 9,1$  Hz,  $^4\text{J}(\text{HH}) = 2,6$  Hz, C5-H-arom.).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ; 75,46 MHz):  $\delta = 55,8$  ppm (p,  $\text{OCH}_3$ ); 56,0 ppm (p,  $\text{OCH}_3$ ); 106,3 ppm (t, C3); 110,3 ppm (t, C6); 117,8 ppm (t, C5); 141,2 ppm (q, C4- $\text{NO}_2$ ); 148,9 ppm (q, C2- $\text{OCH}_3$ ); 154,8 ppm (q, C1- $\text{OCH}_3$ ).

$^{15}\text{N-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ; 30,45 MHz):  $\delta = -0,2$  ppm;  $T_1$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ) = 90 s.

MS (70 eV), m/z (%): 182 (100) [ $\text{M}^+$ ]; 164 (100); 151 (35); 136 (27); 122 (38); 109 (66); 91 (42).

#### 5.5.25 3,4-Dimethoxytoluol (**64**)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 400,13 MHz):  $\delta = 2,17$  ppm (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 3,71 ppm (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 3,73 ppm (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 6,57 ppm (d, 1H,  $^3\text{J}(\text{HH}) = 8,3$  Hz, C6-H-arom.); 6,57 ppm (s, 1H, C2-H-arom.); 6,63 ppm (d, 1H,  $^3\text{J}(\text{HH}) = 8,3$  Hz, C5-H-arom.).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 100,13 MHz):  $\delta = 20,6$  ppm (p,  $\text{CH}_3$ ); 55,3 ppm (p,  $\text{OCH}_3$ ); 55,5 ppm (p,  $\text{OCH}_3$ ); 110,9 ppm (t, C6); 112,1 ppm (t, C2); 120,4 ppm (t, C5); 130,0 ppm (q, C1- $\text{CH}_3$ ); 146,5 ppm (q, C3- $\text{OCH}_3$ ); 148,3 ppm (q, C4- $\text{OCH}_3$ ).

ESR:  $g = 2,0005$ ; gemessen in HFP (**72**) mit DDQ (**70**).

#### 5.5.26 4,5-Dimethoxy-2-nitrotoluol (**65**)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 400,13 MHz):  $\delta = 2,47$  ppm (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 3,78 ppm (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 3,81 ppm (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 6,57 ppm (s, 1H, C6-H-arom.); 7,49 ppm (s, 1H, C3-H-arom.).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ; 75,46 MHz):  $\delta = 55,8$  ppm (p,  $\text{OCH}_3$ ); 55,9 ppm (p,  $\text{OCH}_3$ ); 107,6 ppm (t, C3); 113,6 ppm (t, C6); 128,7 ppm (q, C1); 140,7 ppm (q, C4- $\text{NO}_2$ ); 146,7 ppm (q, C4); 152,6 ppm (q, C5).

$^{15}\text{N}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ; 30,45 MHz):  $\delta = 3,5$  ppm;  $T_1$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ) = 135 s.

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] T. H. Lowry, K. S. Richardson, *Mechanism and Theory in Organic Chemistry*, Harper, New York 1981.
- [2] B. Giese, *Radicals in Organic Synthesis*, Pergamon Press, Oxford 1986.
- [3] R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* (1942) **64** 3058.
- [4] D. J. Bellville, D. D. Wirth, N. L. Bauld, *J. Am. Chem. Soc.* (1981) **103** 718.
- [5] J. Kenner, *Nature* (1945) **156** 369.
- [6] C. K. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, 2nd. Ed., Bell, London 1969, Kap. 6.
- [7] P. B. D. de la Mare, J. H. Ridd, *Aromatic Substitution, Nitration and Halogenation*, Butterworth, London 1959.
- [8] K. P. C. Vollhardt, N. E. Shore, *Organic Chemistry*, 2nd. Ed., W. H. Freeman and Company, New York 1994.
- [9] A. Streitwieser, C. H. Heathcock, E. M. Kosower, *Organische Chemie*, 2. Aufl., VCH Verlag, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo 1994.
- [10] E. D. Hughes, C. K. Ingold, R. I. Reed, *J. Chem. Soc.* (1950) 2400.
- [11] J. G. Hoggett, R. B. Moodie, J. R. Penton, K. Schofield, *Nitration and Aromatic Reactivity*, Cambridge University Press, Cambridge 1971, Kap. 2.
- [12] R. Taylor, *Electrophilic Aromatic Substitution*, Wiley Verlag, Colchester 1990, Kap. 7.4.
- [13] K. Schofield, *Aromatic Nitration*, Cambridge University Press, Cambridge 1980.
- [14] A. S. Morkovnik, *Russ. Chem. Rev.* (1988) **57** 144.
- [15] C. L. Perrin, *J. Am. Chem. Soc.* (1977) **99** 5516.
- [16] E. Bosch, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* (1994) **59** 3314.
- [17] T. M. Bockman, J. K. Kochi, *J. Phys. Org. Chem.* (1994) **7** 325.
- [18] S. Sankararaman, W. A. Haney, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* (1987) **109** 5235.
- [19] L. Ebersson, M. P. Hartshorn, F. Radner, J. O. Svensson, *Acta Chem. Scand.* (1996) **50** 885.

- [20] C. P. Butts, L. Ebersson, M. P. Hartshorn, O. Persson, R. S. Thompson, W. T. Robinson, *Acta Chem. Scand.* (1997) **51** 1066.
- [21] L. Ebersson, F. Radner, *Acta Chem. Scand.* (1984) **38** 861.
- [22] T. Lund, L. Ebersson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1997) 1435.
- [23] J. H. Ridd, *Chem. Soc. Rev.* (1991) **20** 149.
- [24] J. H. Ridd, *Acta Chem. Scand.* (1998) **52** 11.
- [25] J. C. Giffney, J. H. Ridd, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1979) 618.
- [26] B. D. Beake, R. B. Moodie, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1998) 1.
- [27] M. Lehnig, *Tetrahedron Lett.* (1999) **40** 2299.
- [28] M. Lehnig, *Acta Chem. Scand.* (1997) **51** 211.
- [29] M. Lehnig, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1996) 1943.
- [30] D. L. H. Williams, *Nitrosation*, Cambridge University Press, Cambridge 1988.
- [31] H. Taube, *Electron Transfer Reactions of Complex Ions in Solution*, Academic Press, London, New York 1970.
- [32] R. A. Marcus, *Angew. Chem.* (1993) **105** 1161.
- [33] J. K. Kochi, *Angew. Chem.* (1988) **100** 1331.
- [34] J. M. Masnovi, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* (1985) **50** 5245.
- [35] J. Bargon, H. Fischer, U. Johnsen, *Z. Naturforsch.* (1967) **22a** 1551.
- [36] H. R. Ward, R. G. Lawler, *J. Am. Chem. Soc.* (1967) **89** 5518.
- [37] G. L. Closs, *Advan. Magn. Resonance* (1974) **7** 157.
- [38] R. Kaptein, L. J. Oosterhoff, *Chem. Phys. Lett.* (1969) **4** 195, 214.
- [39] R. M. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.* (1956) **78** 5486.
- [40] F. J. Adrian, *J. Chem. Phys.* (1970) **53** 3374.
- [41] F. J. Adrian, *J. Chem. Phys.* (1971) **54** 3912.
- [42] R. M. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.* (1955) **77** 2042.
- [43] R. Kaptein, *Chem. Commun.* (1971) 732.

- [44] A. H. Clemens, J. H. Ridd, J. P. B. Sandall, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1984) 1659.
- [45] J. R. Morton, K. F. Preston, S. J. Strack, *J. Phys. Chem.* (1979) **83** 533.
- [46] R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* (1950) **72** 600.
- [47] J. Bargon, H. Fischer, U. Johnson, *Z. Naturforsch.* (1967) **22a** 1556.
- [48] H. R. Ward, R. G. Lawler, *J. Am. Chem. Soc.* (1967) **89** 5519.
- [49] A. L. Buchachenko, Sh. A. Markarian, *Int. J. Chem. Kinet.* (1972) **4** 513.
- [50] M. Lehnig, H. Fischer, *Z. Naturforsch. Teil A* (1970) **25** 1963.
- [51] M. Lehnig, H. Fischer, *Z. Naturforsch. Teil A* (1972) **27** 1300.
- [52] M. Lehnig, K. Schürmann, *Eur. J. Org. Chem.* (1998) 913.
- [53] M. Lehnig, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1996) 1943.
- [54] J. B. Pedersen, *J. Chem. Phys.* (1977) **67** 4097.
- [55] J. B. Pedersen, J. H. Freed, *J. Chem. Phys.* (1974) **61** 1517.
- [56] G. L. Closs, C. E. Doubleday, D. R. Paulson, *J. Am. Chem. Soc.* (1970) **92** 2185.
- [57] M. Lehnig, W. P. Neumann, J. Sauer, *Tetrahedron Lett.* (1980) **21** 273.
- [58] M. Lehnig, *Chem. Phys.* (1981) **54** 323.
- [59] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen; <sup>15</sup>N-NMR-Spektroskopie*, Bd. 2, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1992, S. 116.
- [60] G. L. Closs, L. E. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* (1969) **91** 4549.
- [61] R. R. Ernst, W. A. Anderson, *Rev. Sci. Instrum.* (1966) **37** 93.
- [62] D. E. Jones, H. Sternlicht, *J. Magn. Reson.* (1972) **6** 167.
- [63] R. G. Coombes, A. W. Diggle, S. P. Kempell, *Tetrahedron Lett.* (1994) **35** 6373.
- [64] M. P. Hartshorn, *Acta Chem. Scand.* (1998) **52** 2.
- [65] C. P. Butts, L. Ebersson, M. P. Hartshorn, O. Persson, *Acta Chem. Scand.* (1997) **51** 718.
- [66] L. Ebersson, M. P. Hartshorn, F. Radner, J. O. Svensson, *Acta Chem. Scand.* (1996) **50** 885.
- [67] S. Seltzer, E. Lam, L. Packer, *J. Am. Chem. Soc.* (1982) **104** 6470.

- [68] P. Scaup, W. Beifuss, *Chem. Ber.* (1927) **60** 1077.
- [69] A. W. Hofmann, *Ann. Chem. Pharm.* (1850) **75** 356.
- [70] R. G. Coombes, J. H. Ridd, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1992) 174.
- [71] J. H. Ridd, S. Trevellick, J. P. B. Sandall, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1992) 1535.
- [72] C. E. Barnes, P. C. Myhre, *J. Am. Chem. Soc.* (1978) 973.
- [73] G. G. Cross, A. Fischer, G. N. Henderson, T. A. Smyth, *Can. J. Chem.* (1984) **62** 1446.
- [74] J. H. Ridd, S. Trevellick, J. P. B. Sandall, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1993) 1073.
- [75] A. H. Clemens, J. H. Ridd, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1984) 1667.
- [76] M. Ali, J. H. Ridd, J. P. B. Sandall, S. Trevellick, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1987) 1168.
- [77] R. G. Coombes, A. W. Diggle, S. P. Kempzell, *Tetrahedron Lett.* (1986) **27** 2037.
- [78] R. G. Coombes, A. W. Diggle, S. P. Kempzell, *Tetrahedron Lett.* (1993) **34** 8557.
- [79] L. Ebersson, M. P. Hartshorn, F. Radner, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1992) 1793.
- [80] L. Ebersson, M. P. Hartshorn, F. Radner, W. T. Robinson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1992) 566.
- [81] D. S. Tarbell, *J. Org. Chem.* (1942) **7** 251.
- [82] E. F. Zwicker, L. I. Grossweiner, *J. Phys. Chem.* (1963) **67** 549.
- [83] I. H. Leaver, *Aust. J. Chem.* (1971) **24** 891.
- [84] T. G. Edwards, G. Grinter, *Trans. Faraday Soc.* (1968) **69** 1070.
- [85] L. Ebersson, *Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo 1987.
- [86] A. Fischer, N. Mathivanan, *Tetrahedron Lett.* (1988) **29** 1869.
- [87] C. Y. Meyers, G. Picciola, *Tetrahedron Lett.* (1962) 971.
- [88] R. Adams, H. W. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* (1941) **63** 2859.
- [89] J. W. Barnett, R. B. Moodie, K. Schofield, J. B. Weston, R. G. Coombes, J. G. Golding, G. D. Tobin, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1977) 248.
- [90] S. Sankararaman, W. A. Haney, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* (1987) **109** 7824.

- [91] M. T. Bockman, K. Y. Lee, J. K. Kochi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1992) 1581.
- [92] L. Ebersson, J. L. Calvert, M. P. Hartshorn, W. T. Robinson, *Acta Chem. Scand.* (1994) **48** 347.
- [93] L. Ebersson, M. P. Hartshorn, F. Radner, *Acta Chem. Scand.* (1994) **48** 937.
- [94] S. Sankararaman, J. K. Kochi, *Recl. Trav. Pays. Bas.* (1986) **105** 278.
- [95] L. Ebersson, M. P. Hartshorn, F. Radner, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1992) 1799.
- [96] L. Ebersson, M. P. Hartshorn, F. Radner, J. O. Svensson, *Acta Chem. Scand.* (1996) **50** 885.
- [97] L. Ebersson, M. P. Hartshorn, F. Radner, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1992) 1793.
- [98] C. P. Butts, L. Ebersson, M. P. Hartshorn, W. T. Robinson, D. J. Timmerman-Vaughan, D. A. W. Young, *Acta Chem. Scand.* (1996) **50** 29.
- [99] L. Ebersson, J. L. Calvert, M. P. Hartshorn, W. T. Robinson, *Acta Chem. Scand.* (1994) **48** 347.
- [100] H. Suzuki, E. Kimura, T. Katayama, T. Ogawa, *Chem. Lett.* (1987) 979.
- [101] C. P. Butts, L. Ebersson, M. P. Hartshorn, O. Persson, *Acta Chem. Scand.* (1997) **51** 718.
- [102] E. K. Kim, T. M. Bockman, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* (1993) **115** 3091.
- [103] M. Lehnig, *Acta Chem. Scand.* (1997) **51** 211.
- [104] C. P. Butts, L. Ebersson, M. P. Hartshorn, W. T. Robinson, D. J. Timmerman-Vaughan, *Acta Chem. Scand.* (1997) **51** 73.
- [105] R. Rathore, E. Bosch, J. K. Kochi, *Tetrahedron* (1994) **50** 6727.
- [106] C. P. Butts, L. Ebersson, M. P. Hartshorn, W. T. Robinson, *Acta Chem. Scand.* (1996) **50** 122.
- [107] L. R. Dix, R. B. Moodie, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1992) 1097.
- [108] H. Klaukien, Dissertation, Universität Dortmund 1994.
- [109] J. M. Masnovi, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* (1989) **111** 2263.
- [110] R. B. Moodie, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1978) 318.
- [111] M. R. Draper, J. H. Ridd, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1981) 94.
- [112] L. Ebersson, F. Radner, *J. Am. Chem. Soc.* (1991) **113** 5825.

- [113] L. Ebersson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1992) 1807.
- [114] L. V. Oklobystina, V. A. Tuyrikov, B. I. Shapiro, Ya. K. Syrkin, A. A. Fainzil'berg, *Bull. Acad. Sci. USSR, Ser. Chem. (Engl. Trans.)* (1975) 2323.
- [115] L. Ebersson, M. P. Hartshorn, F. Radner, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1992) 1799.
- [116] M. Oberlin, *Arch Pharm.* (1925) 641.
- [117] W. Skawinski, J. Flisak, A. C. Chung, F. Jordan, R. Mendelsohn, *J. Labelled Compds.* (1990) **28** 1179.
- [118] G. A. Morris, R. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.* (1979) **101** 760.
- [119] O. W. Sørensen, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* (1983) **51** 477.
- [120] H. Friebolin, Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie, Eine Einführung, 2. Aufl., VCH-Verlag, Weinheim, Basel, Cambridge, New York 1992, Kap. 7.2, S. 160ff.
- [121] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 3. neubearb. u. erw. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1992, S. 63f.
- [122] M. R. Bendall, D. M. Doddrell, D. T. Pegg, *J. Am. Chem. Soc.* (1981) **103** 4603.
- [123] K. V. Schenker, W. V. Philipsborn, *J. Magn. Reson.* (1986) **66** 219.
- [124] A. Bax, R. H. Griffey, B. L. Hawkins, *J. Magn. Reson.* (1983) **55** 301.
- [125] W. Wilker, D. Leibfritz, R. Kerssebaum, W. Bermel, *Magn. Reson. Chem.* (1993) **31** 287.
- [126] A. Bax, M. F. Summers, *J. Am. Chem. Soc.* (1986) **108** 2093.
- [127] L. Ebersson, M. P. Hartshorn, O. Persson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1995) 1735.
- [128] Public EPR Software Tools, National Institute of Environmental Health Sciences, V 0.96.
- [129] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4. überarb. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1991.
- [130] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun,  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie, Georg-Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1984, S. 71 f.
- [131] SPARTAN4.0, Wavefunction Inc., 18401 Von Karman, Suite 370, Irvine, California 92715.
- [132] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* (1977) **99** 4899.
- [133] M. J. S. Dewar, C. H. Reynolds, *J. Comput. Chem.* (1986) **7** 140.



- 
- [134] CNINDO-Dynamics, Quantum Chemistry Program Exchange, Indiana University, Chemistry Department, QCPE-Program No. 274.
- [135] J. Dale, L. Vikersveen, *Acta Chem. Scand.* (1988) **42** 354.
- [136] M. Ilcyszyn, *Org. Magn. Reson.* (1980) **13** 132.
- [137] W. G. B. Huysmans, W. A. Waters, *J. Chem. Soc. (B)*. (1967) 1163.
- [138] D. Liotta, J. Arbiser, J. W. Short, M. Sandane, *J. Org. Chem.* (1983) **48** 2932.
- [139] D. M. Holton, D. Murphy, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* (1979) 1637.
- [140] P. O'Neill, S. Steenken, D. Schulte-Frohlinde, *J. Phys. Chem.* (1975) **79** 2773.
- [141] K. Takagi, K. Sasaki, Y. Sakakikara, *Bull. J. Chem. Soc. Jpn.* (1991) **64** 1118.